



**FACTIBILIDAD TÉCNICO ECONÓMICA DE LA SUSTITUCIÓN DEL NONILFENOL
EN LA PRODUCCIÓN DE UN POLÍMERO DISPERSANTE DE ASFALTENO**

AUTORES:

CHACÓN P, María A

PÉREZ A, Mario A

Valencia, Octubre de 2007



FACTIBILIDAD TÉCNICO ECONÓMICA DE LA SUSTITUCIÓN DEL NONILFENOL EN LA PRODUCCIÓN DE UN POLÍMERO DISPERSANTE DE ASFALTENO

TUTOR:

Prof. Celeste Fernández

COTUTOR:

Dr. Henry S. Labrador S.

TUTOR INDUSTRIAL:

Ing. José Salazar

AUTORES:

CHACÓN P, María A

PÉREZ A, Mario A

Valencia, Octubre de 2007



**FACTIBILIDAD TÉCNICO ECONÓMICA DE LA SUSTITUCIÓN DEL NONILFENOL
EN LA PRODUCCIÓN DE UN POLÍMERO DISPERSANTE DE ASFALTENO**

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

AUTORES:

CHACÓN P, María A

PÉREZ A, Mario A

Valencia, Octubre de 2007

Dedicatoria

Este trabajo esta dedicado a mis padres por ser mi guía y mi apoyo en todo momento, a mis hermanos por ser mi compañía y enseñarme cada día la belleza de la vida con su inocencia, a mis abuelitos que ponen el toque de dulzura con sus mimos, a mi novio que amo tanto por siempre estar ahí dándome un empujoncito para seguir adelante, por ser tan comprensivo y por ser uno de mis modelos a seguir; y especialmente a mis queridos amigos José Francisco Ramos y David Alberto Rivera que Dios se los llevo antes de tiempo y no pudieron estar en cuerpo presente disfrutando este logro.

A todos ustedes gracias por ser el amor y la parte fundamental de mi vida.

María Alejandra

Dedicatoria

A Dios, por darme las fuerzas, a mis padres por darme su apoyo y comprensión a mis hermanos por sus ejemplos de valor y todos los seres que contribuyeron a la realización de este sueño que ya es una realidad.

Quiero terminar citando un pensamiento que es aplicable en cualquier circunstancia de nuestras vidas: Nuestra vida es un reflejo de nuestras acciones. Si desea más amor en el mundo, cree más amor a su alrededor. Si anhela felicidad, dé felicidad a quienes lo rodean. Si quiere una sonrisa en el alma, dé una sonrisa al alma de las personas que conoce. (Jaime Lopera y Marta Bernal). La vida da de regreso exactamente lo que hemos dado. Nuestra vida no es una coincidencia, sino un reflejo de nosotros mismos.

Mario Alexander Pérez Alonzo

AGRADECIMIENTOS

- A Dios por darme la vida, la salud, las vivencias, los amigos y la familia que tengo.
- A mis padres por darme la educación y los valores que tengo, por amarme tanto, por apoyarme y ayudarme a superar todos los obstáculos para poder llegar hasta esta cima. Los amo.
- A mis hermanos Ronny, Ronald, Gaby, José y Angeles; por estar siempre a mi lado llenándome de alegría con sus ocurrencias, espero seguir siendo su ejemplo a seguir.
- A mi amado José Antonio; por ser mi compañía en los momentos más fuertes, por quererme, apoyarme, ayudarme, entenderme y sobre todo por ser ese ser tan especial que llena mi vida cada día.
- A mis abuelitos Hilda y Leycester por consentirme tanto y estar pendiente de mí desde que llegue a este mundo.
- A mis tías: Linda, Hildita, Diagnora, Mahuampi y Carmen por estar siempre pendientes de mí y ayudarme cuando las he necesitado, al igual que mis tíos: Negro, Douglas, Mario, Guiller y Kiko. Y por supuesto a mis 16 primos porque cada uno es importante para mí.
- A la familia Vivius Comas, por abrirme las puertas de su casa y adoptarme como una hija más, especialmente a mi amiga Cielo por tenerme tanta paciencia y ayudarme en todo lo que la necesite.
- A mi compañero de tesis y amigo Mario, por acompañarme en esta travesía tan gratificante, por tenerme paciencia y comprender mi mal humor en momentos de stress.

- A mis tutores Celeste Fernández y Henry Labrador; por creer en nuestro trabajo, apoyarnos y aclararnos todas las dudas que se fueron presentando a lo largo de esta investigación.
- A la empresa Cayogua en especial a los Ing. Elio, José y Eliezer por abrirnos la puerta de su empresa, confiar plenamente en nosotros y por impartirnos sus conocimientos.
- A mis amigas de toda mi vida Zuharky, Andreina y Natacha por siempre saber y hacerme creer que lo lograría, por no dudar ni en un minuto en mí y por ser las mejores amigas.
- Por ultimo y no menos importante a todos mis compañeros y amigos de la Facultad de Ingeniería en especial a: Ada, Adilson, Adriana Castillo, Adriana Benavides, Ali, Argenis, el compadre Carlos, Chuchu, Danilo, Davidsito, Diana, Douglas, Edgar el chino y Edgard el gato, Eliana, Elio, Freddy, Gerardo, Grennys, Héctor, Itza, Jesús Barinas, Julio, Junior, Luis Landa, Luis Daniel, Malena, Marielba, MV, Nelson, Nohengry, Jackson, Omarici, René y mi tocaya la Torres, que hicieron mas llevaderos y alegres los días de mi carrera.
- En general, a todas aquellas personas que con su granito de arena, nos ayudaron en el logro de esta meta.

MARÍA ALEJANDRA

AGRADECIMIENTOS

Sin duda alguna al primer ser que quiero agradecer es a dios santo mi padre celestial que me ha dado las fuerzas necesarias para lograr tan importante meta.

En segundo lugar y no menos importante quiero agradecer a los seres que con su apoyo incondicional han estado en todos los momentos importantes y también en los no tan importantes de mi vida, me refiero a mi papá Mario Pérez (Viste papá que si ibas a estar vivo para verme graduado, ese accidente solo nos fortaleció), mi mamá por la cual siento el más profundo e indescriptible amor es la mujer más noble y trabajadora que conozco, espero poder retribuir parte de lo que tu me has dado mamá.

Agradezco a mis hermanos Wilmer, Jacqueline y Ana por entenderme y apoyarme cuando así lo necesitaba, los amo.

A mi princesa Diana Laiton, por se motivo de inspiración en los momentos más difíciles de la carrera, te amo con todas las fuerzas de mi corazón.

A la profesora Celeste Fernández y Prof. Henry Labrador, por su maravilloso aporte en la realización de este trabajo.

A la Universidad de Carabobo y en especial a la facultad de ingeniería por recibirme y formarme como profesional.

Mario Alexander Pérez Alonzo



SUMARIO

El enfoque de la presente investigación tiene como propósito la síntesis del compuesto 2-fenil-3-hexeno, con el fin de ser sustituto del nonilfenol en la preparación de una resina fenólica dispersante de asfaltenos.

El estudio es de carácter experimental, y se comenzó a trabajar con la selección de la materia prima y la tecnología más acorde para la alquilación del fenol, luego se realizó la alquilación del fenol, a partir de los reactivos fenol y hexilenglicol, con un rendimiento de $(59,5 \pm 0,1) \%$; así como también se realizó la síntesis de la resina dispersante de asfaltenos. Posteriormente se realizó la elucidación de la estructura de los compuestos obtenidos por las técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ^1H), de Carbono Trece (RMN ^{13}C) y por infrarrojo. Seguidamente se completó la caracterización de los mismos, determinando propiedades físico-químicas.

Se evaluó la actividad dispersante de la resina fenólica empleando el ensayo de dispersión de asfaltenos utilizado por la empresa Cayogua C. A., corroborando que la presencia de la resina fenólica en la mezcla crudo-butiloxitol-heptano aumenta la cantidad de asfaltenos en solución; lo cual nos confirma que el dispersante sintetizado con la nueva materia prima está estabilizando mayor cantidad de asfaltenos.

Se comparó el efecto dispersante de la nueva resina fenólica con la de las resinas que fabrica actualmente Cayogua C. A., para evaluar la efectividad del compuesto orgánico obtenido con las resinas mencionadas anteriormente, para ello, se empleo la técnica de dispersión de asfaltenos, obteniendo como resultado mayor efectividad que las resinas fabricadas por la empresa.

Se verificó la factibilidad económica de la sustitución de la importación del nonilfenol por la producción nacional del 2-fenil-3-hexeno, ya que esta resulta más económica.

Fig.	Título	Pág.
1.1	Reacción del fenol con el cloruro de terbutilo utilizando como catalizador el cloruro de aluminio.....	5
1.2	Mecanismo de alquilación del fenol utilizando cloruro de terbutilo.....	6
1.3	Diagrama de bloques del proceso de producción del p-terbutilfenol.....	7
1.4	Mecanismo de reacción para la obtención del heptilfenol mediante el proceso de alquilación de Friedel-Crafts partiendo de un haluro de alquilo.....	8
1.5	Mecanismo de reacción para la obtención del heptilfenol mediante el proceso de alquilación de Friedel-Crafts partiendo de un alcohol.....	9
2.1	Representación esquemática de una molécula de asfaleno	17
2.2	Representación esquemática de una molécula de resina.....	18
2.3	Estructura química de dos moléculas de asfalenos de diferentes crudos.....	20
2.4	Representación esquemática de una molécula de asfaleno en estado coloidal (A) y formación de micela de asfalenos (B).....	21
2.5	Efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles.....	22
2.6	Esquema del mecanismo de nucleación de asfalenos en presencia de partículas sólidas.....	27
2.7	Variación del punto de floculación de asfalenos en un crudo con la presencia de diferentes tipos de sólidos.....	27
2.8	Variación del punto de floculación de asfalenos con la relación Resina/Asfaleno.....	29



Fig.	Título	Pág.
2.9	Variación del punto de floculación de asfaltenos con diferentes tipos y concentración de resinas.....	30
2.10	Método de la gota extendida para determinación de punto de floculación de asfaltenos, (A) Asfaltenos dispersos, (B) Asfaltenos comenzando a flocular y (C) Asfaltenos floculados.....	31
3.1	Plan de trabajo.....	34
3.2	Resina fenólica a partir de un fenol sustituido.....	45
4.1	Alquilación del fenol con butiloxitol.....	53
4.2	Reacción de alquilación del fenol con heptanol.....	54
4.3	Reacción de alquilación del fenol con hexilenglicol.....	55
4.4	Molécula del 2-fenil-3-hexeno.....	57
4.5	Espectro de resonancia magnética de protones del fenol alquilado.....	57
4.6	Espectro de resonancias magnética de carbono 13 del fenol alquilado.....	58
4.7	Espectro infrarrojo del fenol alquilado.....	58
4.8	Resina fenólica.....	60
4.9	Espectro de resonancia magnética de protones de la resina fenólica.....	60
4.10	Espectro de resonancias magnética de carbono 13 de la resina fenólica.....	61
4.11	Espectro infrarrojo de la resina fenólica.....	61
4.12	Espectrometría de masa del 2-fenil-3-hexeno.....	62
4.13	Espectrometría de masa de la resina fenólica.....	63
4.14	Porcentaje de dispersión.....	67



Tabla	Título	Pág.
	Capítulo II Marco Teórico Experimental	
2.1	Composición típica de elementos presentes en moléculas de asfalteno.....	20
	Capítulo IV análisis de Resultados	
4.1	Matriz de selección para la materia prima.....	49
4.2	Matriz de selección para la tecnología de obtención del polifenol.....	52
4.3	Datos espectroscópicos del fenol alquilado.....	56
4.4	Datos espectroscópicos de la resina fenólica.....	59
4.5	Solubilidad del fenol alquilado y de la resina fenólica.....	63
4.6	Sólidos totales presentes en la resina fenólica.....	65
4.7	Porcentaje de dispersión de la resina fenólica.....	66
4.8	Costos de equipos principales.....	68
4.9	Capital fijo.....	69
4.10	Capital de trabajo.....	70
4.11	Inversión.....	71
4.12	Costos de materia prima.....	71
4.13	Cálculo de Sueldos y Salarios.....	72
4.14	Costos directos de producción.....	73
4.15	Depreciación.....	74
4.16	Cálculo de la deuda.....	74
4.17	Costos indirectos.....	75
4.18	Costos de producción.....	75
4.19	Costos de importación del nonilfenol.....	76
4.20	Costos de nacionalización del nonilfenol.....	76
4.20	Costos asociados a la importación y nacionalización del nonilfenol.....	76
4.21	Costos asociados a la importación y nacionalización del nonilfenol.....	77
4.22	Cálculo de rentabilidad a través del flujo extra.....	77
A.1	Costos de producción del 2-fenil-3-hexeno en 8 años.....	92



Tabla	Título	Pág.
B.1	Constante de ajuste por temperatura de la gravedad específica.....	93
C.1	Valores necesarios para la determinación de los sólidos totales de la resina fenólica.....	94
C.2	Valores necesarios para la determinación de la densidad aproximada.....	94
C.3	Masa experimental de los elementos de la reacción del 2-fenil-3-hexeno.....	95
C.4	Lectura de los niveles de asfaltenos en los tubos de centrífuga.....	95
C.5	Gravedad específica a 29°C.....	95



	Pág.
Introducción.....	1
Capítulo I Definición de la investigación	
1.1 Planteamiento del Problema.....	3
1.2 Formulación del Problema.....	10
1.2.1 Situación Actual.....	10
1.2.2 Situación Deseada.....	10
1.3 Justificación de la Investigación.....	11
1.4 Limitaciones.....	11
1.5 Objetivos de la Investigación.....	12
1.5.1 Objetivo General.....	12
1.5.2 Objetivos Específicos.....	12
Capítulo II Marco Referencial	
2.1 Antecedentes de la Investigación.....	13
2.2 Marco Teórico.....	16
2.2.1 Asfáltenos.....	16
2.2.1.1 Resinas.....	17
2.2.1.2 Composición Química de Asfaltenos.....	18
2.2.1.3 Estado Coloidal y Micelar de los Asfaltenos.....	21
2.2.2 Precipitación de Asfaltenos.....	22
2.2.2.1 Problemas Asociados a la Precipitación de Asfaltenos.....	23
2.2.2.2 Crudos Venezolanos con Problemas de Precipitación de Asfaltenos.....	23
2.2.2.3 Factores que Promueven la Precipitación de Asfaltenos.....	24
2.2.3 Dispersantes de Asfaltenos.....	28



	Pág.
2.2.4 Uso de Resinas como Inhibidores de la Precipitación de Asfaltenos.....	29
2.2.5 Determinación Cualitativa de la Floculación de Asfaltenos Mediante el Método de la Gota Extendida.....	30
Capítulo III Procedimiento Experimental	
3.1 Plan de Trabajo.....	33
3.2 Selección de la Materia Prima y Tecnología de Obtención.....	34
3.3 Diseño Experimental de la Investigación.....	35
3.4 Materiales.....	35
3.5 Equipos.....	36
3.6 Alquilación del Fenol.....	36
3.7 Caracterización del Compuesto Sintetizado.....	37
3.7.1 Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ¹ H)	37
3.7.2 Resonancia Magnética Nuclear de Carbono Trece (RMN ¹³ C).....	37
3.7.3 Infrarrojo (IR) por Transformada de Fourier (TF-IR).....	38
3.7.4 Espectrometría de Masa.....	39
3.7.5 Determinación de la Solubilidad.....	40
3.7.6 Determinación del Punto de Ebullición.....	40
3.7.7 Determinación de la Gravedad Específica.....	40
3.7.6 Determinación de los Sólidos Totales.....	42
3.8 Determinación del pH.....	43
3.9 Síntesis de la Resina Dispersante de Asfaltenos.....	44



	Pág.
3.10 Evaluación de la Actividad Dispersante.....	45
3.11 Costos de Manufactura.....	46
Capítulo IV Análisis de Resultados	
4.1 Selección de la Materia Prima.....	47
4.2 Selección de la Tecnología de Obtención de la Materia Prima....	50
4.3 Alquilación del Fenol y Síntesis de la Resina Fenólica.....	52
4.4 Elucidación de los Compuestos Orgánicos Obtenidos.....	55
4.5 Determinación de las Propiedades Físico-Químicas de la Resina Fenólica y del 2-fenil-3-hexeno.....	62
4.6 Evaluación de la Actividad Dispersante de la Resina Fenólica y Comparación del Efecto dispersante con las Resinas de Nonilfenol...	66
4.7 Estimación de los Costos de Producción del Alquilfenol y Comparación con los Gastos de Nacionalización del Nonilfenol.....	67
Capítulo V Conclusiones y Recomendaciones	
5.1 Conclusiones.....	79
5.2 Recomendaciones.....	80
Referencia Bibliográficas.....	81
Apéndice A: Cálculos típicos.....	83
Apéndice B: Tablas bibliográficas.....	93
Apéndice C: Tablas de datos.....	94



INTRODUCCIÓN

Los crudos venezolanos poseen una gran cantidad de asfaltenos, los cuales precipitan en las fases asociadas a la producción, transporte y procesamiento del mismo; ocasionando daños de magnitudes mil millonarias, ya que se produce disminución en la producción, gastos de mantenimiento, reparación y adquisición de equipos. Para minimizar estos daños al crudo se le añaden productos químicos capaces de mantener los asfaltenos dispersos y en solución para evitar que precipiten o formen coágulos.

La empresa Cayogua C.A. se encarga de la fabricación de estos productos llamados dispersantes de asfaltenos, los cuales están hechos mediante una etoxilación con catálisis básica partiendo del nonilfenol. El nonilfenol se importa, ya que no existe producción nacional del mismo, lo que hace que los costos de producción de las resinas sean muy elevados, además la producción del mismo a nivel mundial ha disminuido debido a su poder contaminante, lo que hace difícil su adquisición.

Para solventar este problema se plantea la síntesis de un compuesto que pueda ser sintetizado con materias primas nacionales y que además se consiga etoxilar mediante catálisis básica para formar un polímero dispersante de asfáltenos.

Este trabajo tiene como finalidad la alquilación del fenol mediante el mecanismo de alquilación de Friedel-Crafts, en donde se parte del fenol y el hexilenglicol como materias primas para formar el 2-fenil-3-hexeno, el cual va a ser el sustituto del nonilfenol, luego de caracterizado se procedió a la obtención de una resina fenólica la cual tiene como característica principal la dispersión del asfaltenos, con lo que se logra la sustitución de un componente importado por uno de producción nacional, lo que trae consigo costos mas bajos de producción, nuevas fuentes de empleo y la creación de un nuevo mercado.



Este trabajo esta estructurado de la siguiente manera: Capítulo I, en él se encuentra el planteamiento del problema; Capítulo II, el cual posee el marco teórico referencial necesario para el desarrollo de la investigación; Capítulo III, donde se explica la metodología planteada para el logro de cada uno de los objetivos; Capítulo IV, en el que se observa el análisis y discusión de todos los resultados obtenidos en el transcurso de la investigación; Capítulo V, donde se encuentran las conclusiones a las cuales se llegaron y las recomendaciones para lograr un nuevo trabajo más efectivo; el Apéndice A, en el cual están reflejados todos los cálculos típicos necesarios para el desarrollo de este trabajo y por último el Apéndice B que contiene las tablas de datos de la fase experimental.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Acevedo, S y otros, (1995). *Fuel*. Volumen 74 Número 4, 595-598.
- [2] AIICA y otros (2000). *Uso de alcoholes etoxilados alifáticos como sustitutos del nonilfenol etoxilado y la posterior recirculación del tensoactivo utilizado*. España. Cognis Iberia.
- [3] Alvarado y Dorta (2006). *Síntesis y evaluación del N, N, N-trimetil-N-octadecil-1,2-diaminoetano como dispersante de la fracción de asfáltenos del petróleo Ayacucho proveniente de la faja petrolífera del Orinoco*. Trabajo especial de grado, Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- [4] Bauget, F., Langevin, D., y Lenormand, R., (2001). *Journal of Colloid and Interface Science* 239, 501-508.
- [5] Dávila, A., (1997) "*Floculación de los asfaltenos*", Tesis de pregrado Laboratorio FIRP
- [6] Gafonova, O., y Yarranton, H., (2001) *Journal of Colloid and Interface Science* 241,469-478
- [7] Gallego, Luis (1998). *Resinas fenólicas*. Trabajo Práctico de Procesos Productivos.
- [8] Giugni, Luz (2005). *Evaluación de Proyectos de Inversión*. (4ta. Reimpresión). Universidad de Carabobo. Venezuela
- [9] Gomes, Maria (1997). *Determinación del comportamiento de los dispersantes de asfáltenos en procesos de deshidratación electrostática con bitumen cerro negro diluido*. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- [10] Gómez, Ezequiel (2005). *Plantas Industriales*. Universidad de Carabobo. Venezuela.
- [11] Jacobs, Trucar y Robertson. (1974). *Laboratory Practice of Organic Chemistry*. (5ta. Edición). McMillan Publishing Company. Estados Unidos.
- [12] Jürgen y Walter (2002). *Estudio de la Regioselectividad del Litio de 1-Metoxinaptaleno*. American Chemical Society, Vol. 124, Nº 29, 8699-8706.
- [13] Kallevik, H., Kvalheim, O., y Sjoblom, J., (2000) *Journal of Colloid and Interface Science* 225, 494-504



Referencias Bibliográficas

- [14] Karacan y otros. (1997) "*Alkali treatment to asphaltic crude oil and its effect on thermal properties of asphaltic fractions*", Proceedings of the Second International Symposium on Colloid Chemistry in oil production (ISCOP 97), Rio de Janeiro Brasil.
- [15] Kilpatrick, P., y Spiecker, M., (2001) "*Asphaltene Emulsions*", Cap. 30, Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, Marcel Dekker, Inc, New York
- [16] Lincón, Omar (2003). *Selección de agentes inhibidos de la precipitación de asfaltenos de los crudos provenientes de los campos Quiriquire y Jusepín del estado Monagas*. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- [17] Moore y Dalrymple. (1976). *Experimental Methods in Organic Chemistry*. (2da. Edición). W. B. Saunders. Estados Unidos.
- [18] Morrison y Boyd. (1998). *Química Orgánica*. (5º ed.). Pearson. México.
- [19] PORTE, G., ZHOU, H., and LAZZERI, V., Langmuir 19, 40-47 (2003)
- [20] RODRÍGUEZ, M., "Inhibición de la precipitación de asfaltenos con resinas", Tesis de pregrado Laboratorio FIRP (2001)
- [21] SALAGER, J. et al, Energy & Fuels 1999,13, 309-314.
- [22] Solomons, T. W. Gram. (2000). *Química Orgánica*. (2º ed.). Limusa. México.
- [23] SULLIVAN, A. and KILPATRICK, P., Ind. Eng. Chem. Res. 41, 3389-3404 (2002)
- [24] Villoría, Edgar (1992). *Montaje y puesta a punto de un sistema para alquilación de fenol con metanol empleando catalizadores zeolíticos*. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- [25] Wade, L.G. (2004). *Química Orgánica*. (5º Edición). Pearson. Madrid, España.
- [26] YANG et al., "Film properties of Asphaltenes and Resins", Cap. 23, Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, Marcel Dekker, Inc, New York (2001).



CAPÍTULO I

DESCRIPCIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

CAYOGUA es una empresa venezolana que fabrica productos químicos y desarrolla formulaciones específicas, su mercado principal es la industria petrolera nacional, esta empresa trabaja con tecnología 80 % nacional y 20 % importada.

La empresa cuenta con una infraestructura de 5000 m² y cuenta con una capacidad de producción instalada de 7500 Ton/año. Sus principales clientes son: PDVSA, Total oil and gas, Cupet, BJ Service, Coroil, Manmorca, Ven Line, Prinmaplast, y Venezolana de Pinturas entre otros.

Esta empresa consta de tres sucursales, CAYOGUA PLANTA, en donde se realiza la fabricación, la investigación y desarrollo, y las exportaciones; está ubicada en la zona industrial Turagua, Sta. Cruz Edo. Aragua. CAYOGUA OCCIDENTE y CAYOGUA ORIENTE, estas se encargan de prestar asistencia técnica y de distribuir los productos.

CAYOGUA actualmente busca la sustitución del nonilfenol, debido a que este se obtiene mediante importación lo cual produce un incremento en los costos de producción, y la producción del compuesto sustituto.

El nonilfenol se utiliza en la producción de un polímero dispersante de asfaltenos, este se mezcla con formaldehído para obtener un líquido de alto peso molecular el cual se etoxila por medio de catálisis básica para obtener el dispersante.

Para la sustitución del nonilfenol se tienen tres posibles candidatos:



El terbutilfenol, en la alquilación se pueden obtener el *para-*, *meta-* y *orto-*terbutilfenol, los principales usos de esta compuestos son: El o-terbutilfenol se usa como producto intermedio en la obtención de resinas sintéticas, perfumes, agentes tensoactivos y en plastificantes; el m-terbutilfenol se utiliza para prevenir la oxidación en hules, aceites y resinas, además como agente anti-natas; y el p-terbutilfenol tiene como reacción más importante su condensación con el formaldehído en presencia de catalizadores ácidos ó básicos, para dar colorantes mate y resinas solubles en aceite, que se caracterizan por su buena resistencia a los ácidos, álcalis, el agua y la luz.

Las resinas de p-terbutilfenol son importantes también en la formulación de adhesivos. La condensación de p-terbutilfenol con el acetileno da un producto de polimerización, aplicable en hules y otros elastómeros. El p-terbutilfenol, sirve como agente anti-cracking en hules y como estabilizador de jabones. Su hidrogenación da cis- y trans-4-terbutilciclohexanol, cuyos acetatos se usan en perfumería como sustitutos del aceite de limón.

El heptilfenol, se usa comúnmente como intermediario en las reacciones de obtención de aditivos de detergentes-dispersantes y en aditivos de aceites lubricantes, así como intermediario en la producción de plastificantes, estabilizadores y hules químicos.

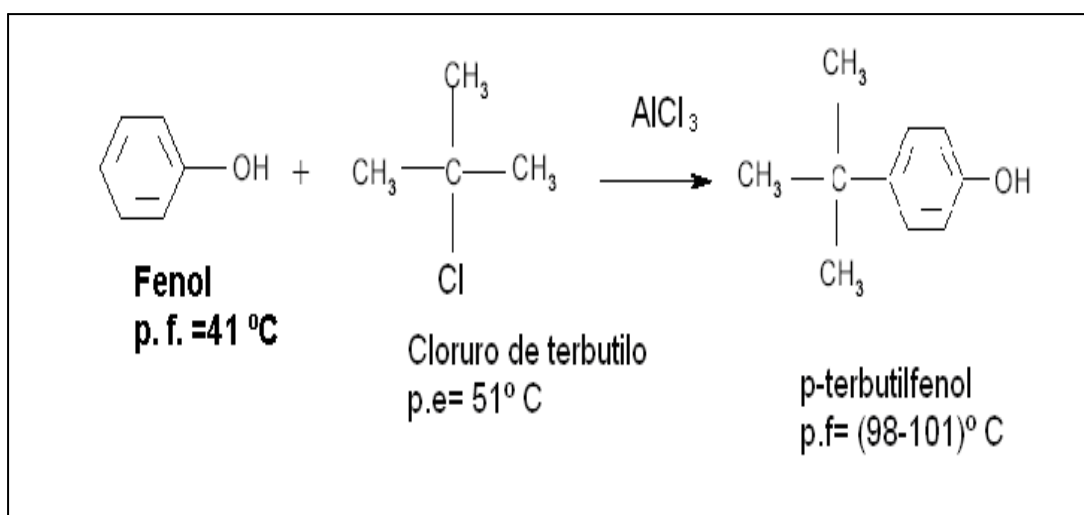
El hexilfenol, como otros fenoles para sustituidos puede condensarse con el formaldehído para formar resinas termoestables; estas resinas tienen valor en la manufactura de pinturas y barnices. Otro uso para el hexilfenol es en la producción de agentes tensoactivos por su reacción con el óxido de etileno. Las soluciones de hexilfenol en alcohol / agua se usan en la manufactura de germicidas, insecticidas y fumigantes. El hexilfenol se usa también como intermedio para obtener aditivos para hules y petróleo.

Para la producción de estos compuestos se necesitan materias primas 100% nacional, por lo que se espera un descenso drástico en los costos asociados a la producción del polímero.



El método de obtención del *terbutilfenol* que se va a estudiar es el proceso de alquilación de Friedel-Crafts, donde se va a obtener *p*-*terbutilfenol* específicamente; el cual permite la unión directa de un grupo alquilo a un anillo aromático sustituido. En esta reacción el fenol se alquila al ser tratado con un halogenuro de alquilo en presencia de un catalizador (ácido de Lewis).

A continuación se muestra en la figura 1.1 la reacción de alquilación del fenol mediante el método de alquilación de Friedel-Crafts.



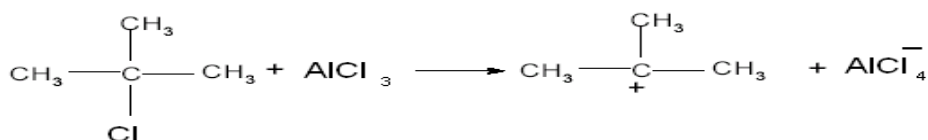
Fuente: (Morrison y Boid, 1998)

Figura 1.1. Reacción del fenol con el cloruro de terbutilo utilizando como catalizador el cloruro de aluminio.

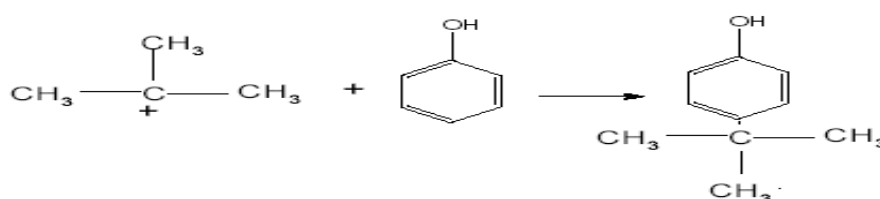
El mecanismo de esta reacción es una sustitución electrofílica aromática. La cual puede observarse en la figura 1.2.



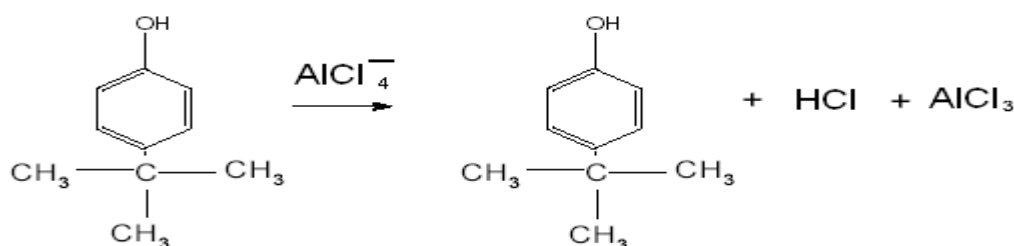
1. La primera etapa en el mecanismo de reacción es la formación del carbocatión asistido por el ácido de Lewis.



2. El segundo paso es el ataque nucleofílico del fenol.



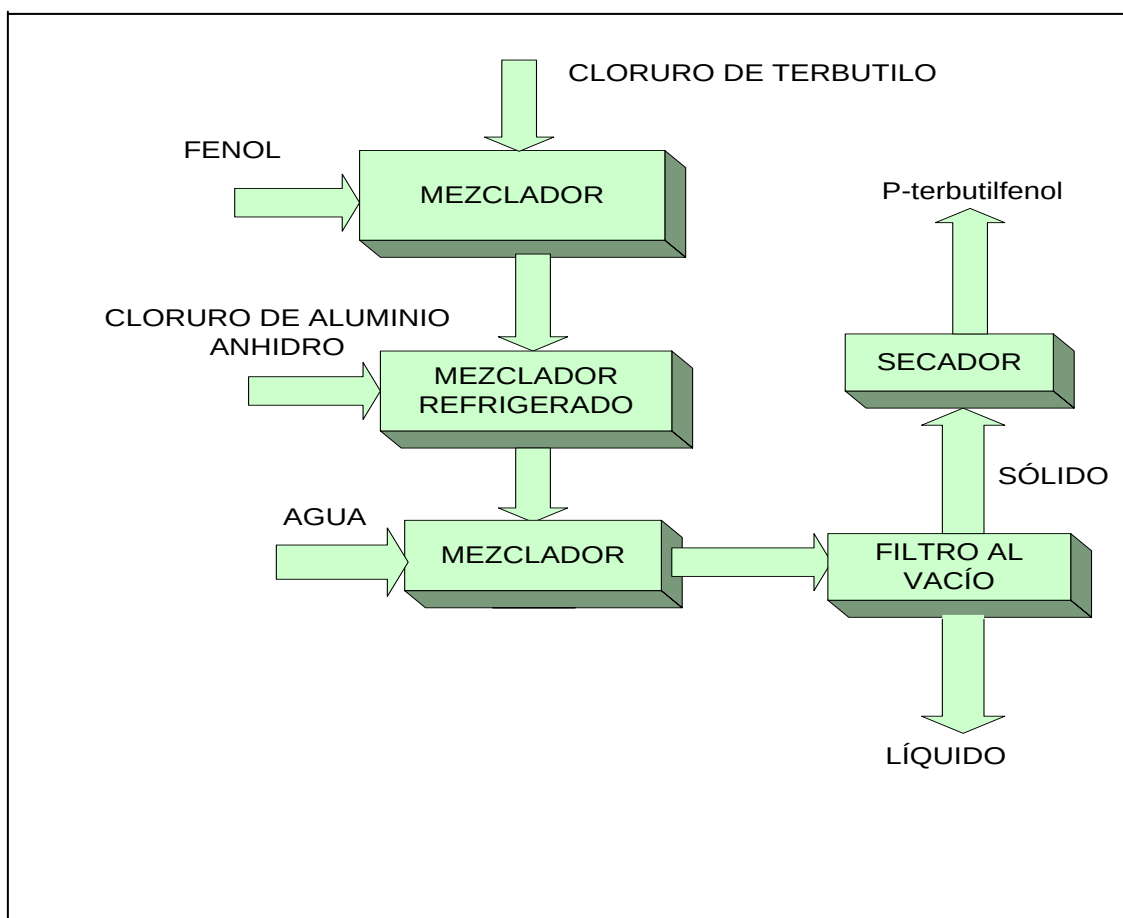
3. Finalmente el anillo recupera la aromaticidad



Fuente: (Solomons G., 2000)

Figura 1.2. Mecanismo de alquilación del fenol utilizando cloruro de terbutilo.

A continuación se muestra en la figura 1.3 el diagrama de bloques del proceso, para la producción de p-terbutilfenol utilizando el método de alquilación de Friedel-Crafts; en donde se alimenta fenol y cloruro de terbutilo a un mezclador, y se mezcla hasta disolución del fenol, luego pasa a un mezclador refrigerado donde se agrega cloruro de aluminio anhidro, la reacción es violenta y se inicia de inmediato, controlando la agitación y el desprendimiento de ácido clorhídrico, luego pasa a otro mezclador donde se le agrega agua y se pulveriza el sólido formado de ahí pasa a un filtro al vacío donde se separan las dos fases; el sólido es llevado a un secador para terminar de eliminar la humedad.



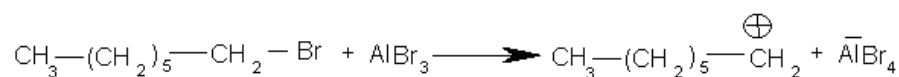
Fuente: (Los autores, 2006)

Figura 1.3. Diagrama de bloques del proceso de producción del p-terbutilfenol.

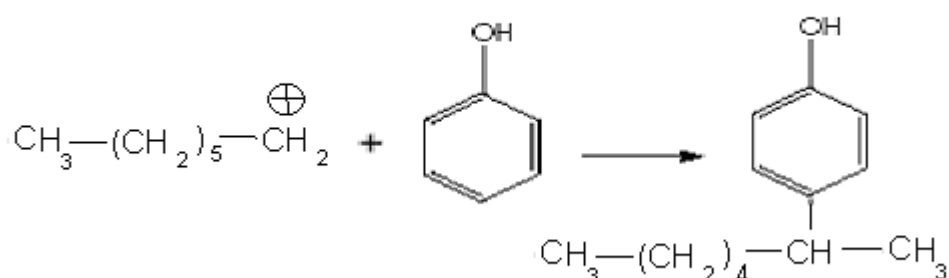
Para obtener el heptilfenol y el hexilfenol se va a utilizar el proceso de alquilación de Friedel-Crafts y se van a estudiar dos vías diferentes; una es a partir de un haluro de alquilo como se hizo anteriormente para obtener el terbutilfenol y la otra es a partir de un alcohol.

En la figura 1.4 se puede apreciar el mecanismo de alquilación del fenol, donde se va a obtener heptilfenol, partiendo de la reacción del fenol con el bromuro de heptano y utilizando como catalizador el bromuro de aluminio. (Este mecanismo es aplicable para la obtención del hexilfenol).

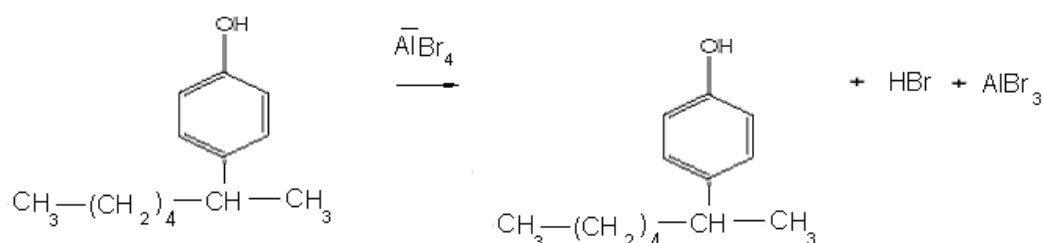
1. La primera etapa en el mecanismo de reacción es la formación del carbocatión asistido por el ácido de Lewis.



2. El segundo paso es el ataque nucleofílico del fenol.



3. Finalmente el anillo recupera la aromaticidad

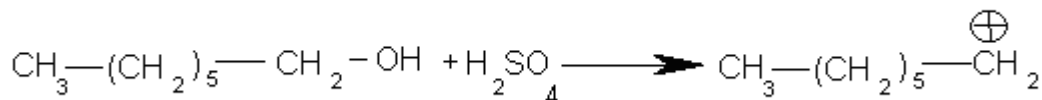


Fuente: (Solomons G., 2000)

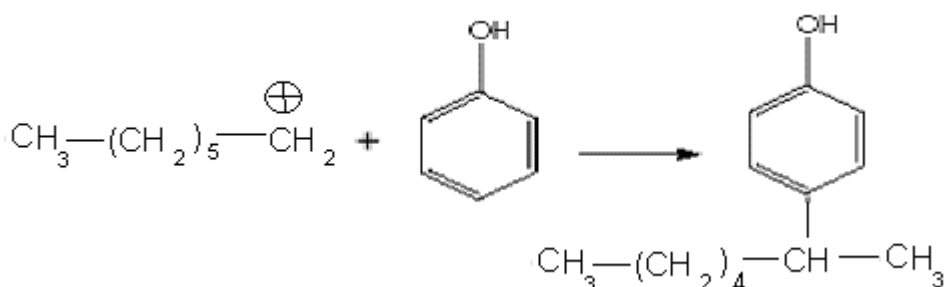
Figura 1.4. Mecanismo de reacción para la obtención del heptilfenol mediante el proceso de alquilación de Friedel-Crafts partiendo de un haluro de alquilo.

Las alquilaciones de Friedel-Crafts no se limitan al caso de haluros de alquilo y ácidos de lewis; se pueden utilizar otros pares de reactivos que forman carbocationes, incluyendo una combinación alcohol-ácido. Por esto vamos a estudiar la alquilación del fenol partiendo del heptanol, esta mecanismo de reacción se presenta a continuación en la figura 1.5. (Para la obtención del hexilfenol aplica el mismo mecanismo pero se utiliza un alcohol de seis carbonos).

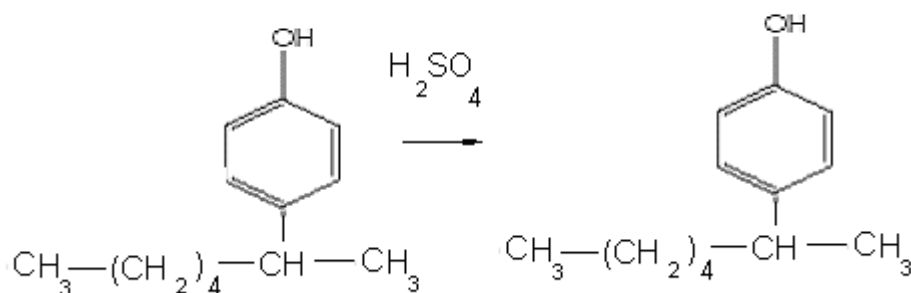
1. La primera etapa en el mecanismo de reacción es la formación del carbocatión asistido por el ácido de Lewis.



2. El segundo paso es el ataque nucleofílico del fenol.



3. Finalmente el anillo recupera la aromaticidad



Fuente: (Solomons G., 2000)

Figura 1.5: Mecanismo de reacción para la obtención del heptilfenol mediante el proceso de alquilación de Friedel-Crafts partiendo de un alcohol.

Debido a lo difícil y costoso que resulta la adquisición del nonilfenol surge la necesidad de buscar un sustituto que pueda obtenerse con materia prima 100 % nacional, ya que cada kilogramo del mismo cuesta aproximadamente US\$ 1,92, los derechos de importación están alrededor de los 12 millones de bolívares, en los gastos que están asociados a la producción del polímero se tiene que más del 40 % es por la importación del nonilfenol; lo cual no es rentable para CAYOGUA, ya que la cantidad mínima que se puede importar es de 14184 kg y para la producción del polímero se necesitan alrededor de 27520 kg/mes.



Actualmente el nonilfenol no se consigue en Europa debido a que es muy contaminante y ha sido eliminado del mercado, en los estados unidos que es el principal vendedor de la empresa ha disminuido la producción del mismo, consiguiéndose solo en el continente asiático, el nonilfenol producido en esta parte del mundo no es de buena calidad.

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Actualmente CAYOGUA, se limita a importar el nonilfenol, el cual es un compuesto de difícil y costosa adquisición, tomando en cuenta esta situación se plantea la posibilidad de sustituir el nonilfenol por otra materia prima, y verificar si se obtiene el producto terminado (polímero dispersante de asfáltenos) de características similares al que se produce actualmente.

1.2.1. Situación Actual

En Venezuela no se dispone de una planta para la producción del nonilfenol, cuya demanda es suplida en un 100 % por medio de la importación directa desde países como: Estados Unidos, México, Bélgica, Inglaterra, India, China, y Rusia, por lo tanto CAYOGUA se ve en la necesidad de buscar un reemplazo más económico para éste compuesto.

La empresa no cuenta con ningún registro técnico ni económico sobre la producción de dicha materia prima, sin embargo, entre sus planes de nuevas inversiones y expansión, se encuentra la implementación de este proyecto.

1.2.2. Situación Deseada

CAYOGUA requiere disponer de un producto más económico que el nonilfenol, para ello se incluye en la investigación los procesos de obtención del fenol alquilado, la selección del más adecuado, la estimación económica de tal producción y la calidad del producto final obtenido. Con la finalidad de proponer el posible sustituto más conveniente para así obtener un polímero que cumpla con los requerimientos de dispersión exigidos por las empresas petroleras.



1.3. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Como se plantea en la situación actual, la producción de otra materia prima para la obtención del polímero dispersante de crudo, implica un proyecto atractivo económicamente, ya que la disponibilidad actual del nonilfenol se limita solo a la importación. Es por esto, que CAYOGUA desea implementar este proyecto y convertirse en una de las empresas pioneras en este campo de producción en particular, siendo éste el principal beneficiado.

Para la Universidad de Carabobo es de gran importancia, no solo porque enaltece su nombre si no porque consolida las relaciones entre los sectores industrial y educativo, permitiendo de esta manera demostrar la capacidad de los estudiantes proveniente de tan ilustre casa de estudios.

Para la Escuela de Ingeniería Química, este trabajo representa un gran aporte como medio de referencia para otros estudiantes.

En el ámbito personal no solo nos permite a sus autores consolidar los conocimientos adquiridos a lo largo de la carrera, si no también un enriquecimiento y desenvolvimiento personal.

La investigación va orientada a solucionar situaciones presentes en CAYOGUA debido a la necesidad que tiene de sustituir el nonilfenol para bajar sus gastos en su proceso de producción.

1.4. LIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Con esta investigación se quiere sustituir el nonilfenol en el proceso de producción de un polímero dispersante de asfáltenos.

Esta investigación se limitará solo a determinar la materia prima que va a sustituir al nonilfenol, así como el proceso de obtención de la misma. También se



obtendrá el alcohol en el laboratorio, se sintetizará el polímero y se verificará su poder dispersante.

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. Objetivo General

Evaluar la factibilidad técnico económica de sustituir el nonilfenol en el proceso de producción de un polímero dispersante de asfáltenos, con la finalidad de eliminar su importación y reducir los costos asociados a la producción del polímero.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Seleccionar la materia prima para obtener el polímero dispersante de asfáltenos, con el fin de sustituir el nonilfenol.
- Seleccionar la tecnología de obtención de la materia prima con el fin de utilizar el más adecuado y económico.
- Obtener la materia prima a nivel de laboratorio con la finalidad de estudiar sus características.
- Sintetizar el polímero a nivel de laboratorio con el fin de estudiar sus características.
- Determinar el grado de dispersión del producto obtenido con el fin de comprobar su característica de dispersante de asfáltenos.
- Evaluar la rentabilidad económica de la sustitución del nonilfenol con la finalidad de justificar su reemplazo por una nueva materia prima.



CAPÍTULO II

MARCO REFERENCIAL

2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación se presentan investigaciones relacionadas con la alquilación, selectividad de algunos compuestos, dispersantes de asfaltenos y otros temas que fueron de interés y sirvieron como base para iniciar el desarrollo de la investigación.

- 2.1.1 Alvarado y Dorta (2006). **Síntesis y evaluación del N, N, N-trimetil-N-octadecil-1,2-diaminoetano como dispersante de la fracción de asfáltenos del petróleo Ayacucho proveniente de la faja petrolífera del Orinoco.** Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

El objetivo general de la investigación fue sintetizar el compuesto N, N, N-trimetil-N-octadecil-1,2-diaminoetano para evaluar su efecto dispersante sobre la fracción de asfaltenos en el crudo Ayacucho proveniente de la faja petrolífera del Orinoco. Y se llegó a la conclusión de que el compuesto estudiado es capaz de dispersar y estabilizar los asfaltenos del crudo Ayacucho.

La semejanza está en que se va a evaluar un polímero dispersante de asfaltenos y la principal diferencia es que en esa investigación se utilizó un polímero a base de aminas y en la presente investigación se va a utilizar un polímero a base de alcoholes.

- 2.1.2 Lincón, Omar (2003). **Selección de agentes inhibidos de la precipitación de asfaltenos de los crudos provenientes de los campos Quiriquire y Jusepín del estado Monagas.** Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.



El objetivo general de la investigación fue identificar a nivel de laboratorio, siguiendo una metodología de evaluación preestablecida, un agente inhibidor de la precipitación de los asfaltenos de los crudos provenientes de los campos Quiriquire y Jusepín del estado Monagas. Y se llegó a la conclusión de que de un total de 60 productos evaluados, el producto denominado P9 demostró un excelente rendimiento en el crudo proveniente del pozo PP-4A del campo Quiriquire; por lo que puede ser aplicado a nivel de campo a una dosis inicial de 200 ppm.

La semejanza esta en el estudio del poder de dispersión de polímeros y la diferencia es que en esa investigación se estudiaron 60 dispersantes y en esta se piensan estudiar solo dos.

2.1.3 Jürgen y Walter (2002). **Estudio de la Regioselectividad del Litio de 1-Metoxinaptaleno.** Universidad de Erlangen-Nürnberg.

El objetivo principal fue estudiar la selectividad del litio de 1-metoxinaptaleno (1) con los solventes n-butilitio (n-BuLi) y terbutilitio, además se verificó como influyen las condiciones de la reacción en la composición del producto. Tal investigación permitió concluir que en la reacción de (1) con (n-BuLi) se obtenía un rendimiento del 99% en el 2-Litio; y la reacción de (1) con el terbutilitio se obtuvo un rendimiento de 98% en la formación del 2-Litio, los resultados fueron muy similares, lo cual es indicativo suficiente para concluir que es innecesaria la sustitución.

La similitud de este trabajo con nuestra investigación está en la metodología para la verificación de la existencia de los compuestos, ya que se piensa utilizar la espectrofotometría para esto. La diferencia es que en esa investigación se estudio la selectividad y en esta solo se va a estudiar la reacción de alquilación.

2.1.4 Alica y otros (2000). **Uso de alcoholes etoxilados alifáticos como sustitutos del nonilfenol etoxilado y la posterior recirculación del tensoactivo utilizado.** Cognis Iberia. España.



El principal objetivo a conseguir en el proyecto es la implantación de un nuevo proceso de desengrase de pieles ovinas, sustituyendo los nonilfenoles etoxilados por alcoholes alifáticos etoxilados. Se concluyó, que se tiene una vía de sustitución de los nonilfenoles etoxilados por alcoholes etoxilados alifáticos y la adecuada recuperación de los mismos. No obstante, se ha comprobado que no todos los alcoholes etoxilados alifáticos responden igual, por lo que el proceso de extracción no es genérico y debe ajustarse para cada tipo de tensoactivo empleado.

Este antecedente presenta similitud con la investigación que se va a llevar a cabo, en la sustitución de un compuesto y la diferencia es que en esa investigación se sustituyeron productos diferentes ya que ahí se cambió el nonilfenol etoxilado por un alcohol etoxilado y en esta investigación se piensa sustituir el nonilfenol por el heptilfenol o el terbutilfenol.

2.1.5 Gomes, Maria (1997). **Determinación del comportamiento de los dispersantes de asfaltenos en procesos de deshidratación electrostática con bitumen Cerro Negro diluido.** Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

El objetivo de esta investigación es determinar la factibilidad del tratamiento químico en el proceso de deshidratación electrostática, a nivel de laboratorio, así como las dosificaciones de dispersantes de asfaltenos que permitan una economía óptima. Como conclusiones se obtuvo que se logró desarrollar un procedimiento experimental en el cual se puede predecir el mejor producto dispersante de asfaltenos; que los dos factores de importancia considerados para lograr la mejor acción dispersante del producto son el mezclado y el tiempo de contacto para garantizar la homogenización de la mezcla del crudo diluido con el dispersante.

La similitud que tiene esta investigación con la que se va a llevar a cabo es el estudio del poder dispersante de los polímeros, también que uno de los dispersantes utilizados en esta investigación fue el Dispalphat el cual es producido por Cayogua y es al que se le piensa sustituir la materia prima. La diferencia es que en esta investigación se pretende producir un nuevo dispersante.



2.1.6 Villoría, Edgar (1992). **Montaje y puesta a punto de un sistema para alquilación de fenol con metanol empleando catalizadores zeolíticos.**

Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

El objetivo general de esta investigación es el estudio de la alquilación catalítica en fase gas del fenol mediante la utilización de metanol con la finalidad de obtener anisol y productos alquilados del fenol. Como conclusiones se obtuvieron que el equipo instalado permite la reproducibilidad de resultados en transformaciones catalíticas y que la relación molar metanol-fenol 4:1 resultó ser la mezcla reaccionante más adecuada para llevar a cabo la reacción de alquilación del fenol con metanol.

La semejanza que presenta con la investigación que se va realizar, es la alquilación del fenol y la diferencia es que ahí se utiliza catalizadores zeolíticos y en la investigación actual se piensa utilizar catalizadores ácidos.

2.2 Marco Teórico

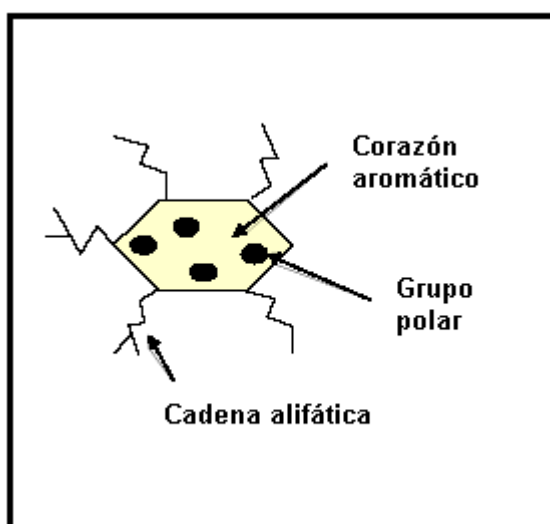
2.2.1 Asfaltenos

Los asfaltenos típicamente son definidos como la fracción de crudo insoluble en disolventes alifáticos de baja masa molecular, como n-pentano y n-heptano, pero solubles en tolueno. Ferworn (1998) definió el término asfaleno como aquellos sólidos depositados de un crudo debido a la adición de un exceso de n-pentano. Otra definición considera que los asfaltenos son moléculas planas, poliaromáticas y policíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas (agentes peptizantes); no son puros, ni son moléculas idénticas, se sabe que tienen una carga eléctrica, y se piensa que están poli dispersos.

Los asfáltenos son hidrocarburos con partes relativamente polares dadas por los anillos aromáticos y los grupos funcionales, también están constituidos por partes

apolares las cuales están proporcionadas por las cadenas alifáticas; lo cual permite presentar una dualidad polar-apolar dándole propiedades interfaciales.

En la Figura 2.1 se puede apreciar una representación gráfica de la estructura de una molécula de asfaleno, donde se muestra su corazón aromático el cual forma parte de su lado polar y las cadenas alifáticas que pertenecen al lado apolar.



Fuente: (Alayon, M., 2004)

Figura 2.1. Representación esquemática de una molécula de asfaleno.

Las definiciones anteriores de asfaltenos son buenas para fines prácticos, pero no dan mayor información desde el punto de vista de su comportamiento fisicoquímico en relación a la precipitación de estos.

2.2.1.1 Resinas

Al hacer referencia de los asfaltenos se hace necesario considerar a las resinas, ya que el comportamiento de los asfaltenos depende mucho de la presencia de estas.

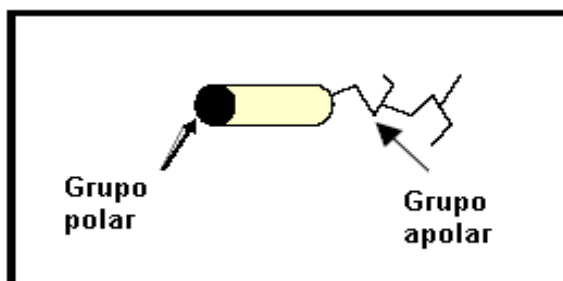
Las resinas comprenden aquella fracción que se solubiliza cuando el petróleo o bitumen se disuelve en un n-alcano, pero se adsorbe en un material activo superficialmente (como tierra de Fuller). Las resinas son oscuras, semisólidas, muy

adhesivas, de masa molecular alta, y su composición depende del precipitante empleado.

Marck (2002) consideró que las resinas son un producto intermedio originado en la transformación del crudo en asfaltenos, proceso que ocurre tanto por oxidación aérea como por tratamiento directo con oxígeno y azufre.

Swanson y col (2003) observaron que los asfaltenos requieren a las resinas para “disolverse” en la porción destilable del crudo. Mientras que Yen y col. (1981) hacen una mención mas específica de la función de éstas considerando que las resinas proveen una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares del petróleo, por lo tanto previenen la acumulación de agregados polares que no pueden dispersarse en el crudo.

En la Figura 2.2 se observa que las moléculas de resina, al igual que las de asfaltenos, poseen una parte polar y una apolar.



Fuente: (Alayon, M., 2004)

Figura 2.2 Representación esquemática de una molécula de resina.

2.2.1.2 Composición química de asfaltenos

Los asfaltenos son compuestos polidispersos en grupos funcionales, masa molecular y estructura. El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos esta entre el 40 y el 60 %, con una relación atómica H/C de 1 a 1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura



intermolecular, y por esta razón las moléculas de asfaltenos presentan formas aplanadas. (Kilpatrick and Spiecker, 2001).

Hace poco tiempo, se consideraba que los asfaltenos eran macromoléculas de masa molecular de varias decenas de miles y que poseían una estructura formada por una matriz aromática muy condensada, rodeada por anillos nafténicos y cadenas alifáticas, con incorporación de grupos multifuncionales, tales como: alcoholes, aminas primarias y secundarias, ácidos, éteres, esteres, cetonas y conjuntos mas complejos como las porfirinas.

Los últimos estudios, donde se presentan técnicas de análisis, tienden a presentar a los asfaltenos con una masa molecular menor, entre 800 y 3000 y una matriz menos condensada, limitada a 4 ó 5 anillos bencénicos ligados por naftenos y prolongados por grupos alquil.

La espectrofotometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y la difracción de rayos X, se han utilizado para determinar los detalles químicos de los heteroátomos, determinación de grupos funcionales, y tipos de carbono e hidrógeno en los asfaltenos. (Kilpatrick and Spiecker, 2001).

Los heteroátomos mayormente encontrados en asfaltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). El nitrógeno se encuentra mas como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterociclos teofénicos (típicamente del 65 al 85%) con el resto en grupos sulfídicos. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrólicos, piridinicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el pirrólico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxilico, carbonilo, carboxílico, y éter. (Kilpatrick and Spiecker, 2001).

En algunos crudos se han determinado átomos metálicos, principalmente níquel (N) y vanadio (V); como ejemplo tenemos el crudo Boscan venezolano, en el cual se han encontrado proporciones de 1200 mg/L en Vanadio y 150 mg/l en Níquel. (Kilpatrick and Spiecker, 2001).

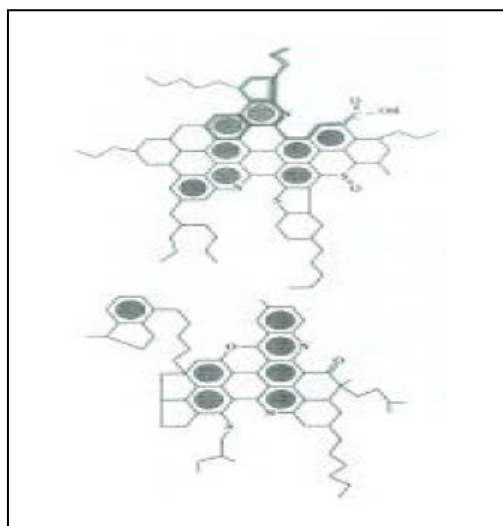
En la tabla 2.1 se observa la composición típica de los elementos presentes en una molécula de asfalto extraída del crudo Boscan venezolano.

Tabla 2. 1. Composición típica de elementos presentes en moléculas de asfalto

Elemento (% peso)	Rango	Valores típicos
Carbón	78-90	82-84
Hidrógeno	6.1-10.3	6.5-7.5
Nitrógeno	0.5-3	1.0-2.0
Azufre	1.9-10.8	2.0-6.0
Oxígeno	0.7-6.6	0.8-2.0
Vanadio (ppm.)	0-1200	100-300
H/C	0.8-1.5	1.0-1.2

Fuente: (Kilpatrick and Spiecker, 2001)

Una característica resaltante en los asfaltenos es que su composición típica depende de su procedencia, queriendo decir con esto que dos tipos diferentes de crudos tienen dos tipos de moléculas de asfalto distintas. Esto puede apreciarse en la figura 2.3, donde se muestran dos moléculas de asfaltenos provenientes de crudos diferentes.



Fuente: (Kilpatrick and Spiecker) (2001)

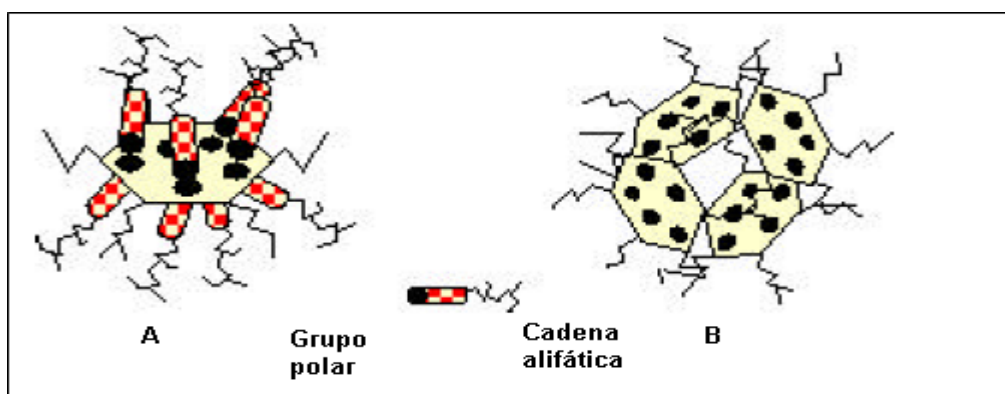
Figura 2.3. Estructura química de dos moléculas de asfaltenos de diferentes crudos.

2.2.1.3 Estado coloidal y micelar de los asfaltenos

Las primeras investigaciones para estudiar la estructura de las fracciones del crudo y sus asfaltenos, con la finalidad de intentar demostrar la naturaleza coloidal, fueron publicadas en la década de los 30's del siglo pasado por Nellensteyn, Pfeiffer y Saal. Tales publicaciones sugieren que los componentes asfálticos deberían ser vistos como una dispersión coloidal. De acuerdo a la teoría coloidal, las moléculas de asfalto están rodeadas por moléculas de resinas, que hacen transición de asfaltenos altamente polares a crudo relativamente no polar.

Debido a que los asfaltenos presentan una alta complejidad macromolecular, solo se conocen sus estructuras químicas promedios. Yen y col. (1981), desarrollaron con mucho éxito un modelo estructural, el cual explica muchas de las propiedades de los asfaltenos. En este modelo, los asfaltenos consisten en láminas planas de sistemas aromáticos condensados los cuales pueden ser interconectados por sulfuro, éter, o cadenas alifáticas. Un promedio de cinco de esas láminas son amontonadas por interacciones π - π . Los puentes de hidrógeno y las interacciones dipolo-dipolo causan la incorporación de asfaltenos en agregados cuando la concentración de estos es suficientemente alta.

En la Figura 2.4 se muestra una molécula de asfalto rodeada de resina (estado coloidal) y la formación de un agregado de asfalto.



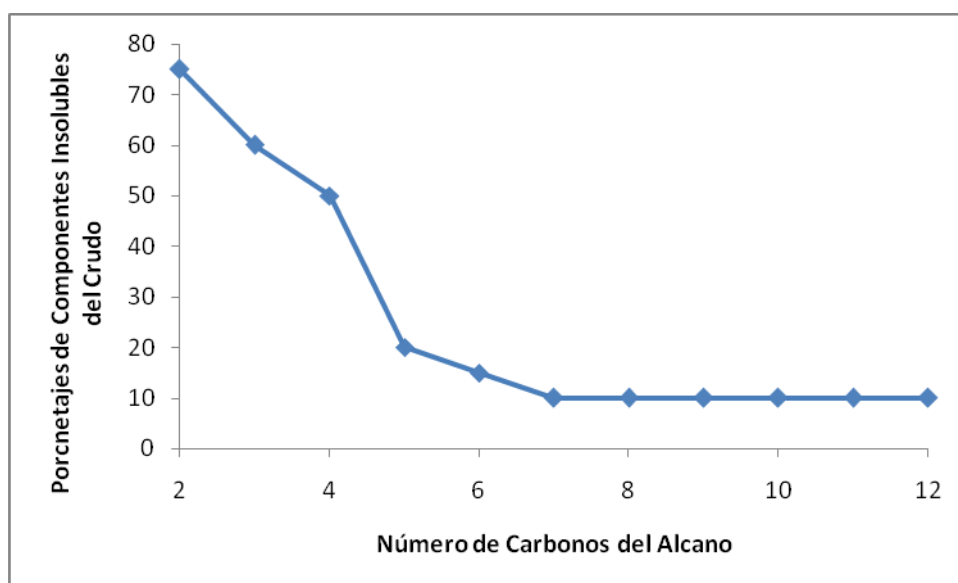
Fuente: (Alayon, M., 2004)

Figura 2.4. Representación esquemática de una molécula de asfalto en estado coloidal (A) y formación de agregado de asfaltenos (B)

2.2.2 Precipitación de asfaltenos

La precipitación de asfaltenos se refiere al fenómeno mediante el cual un crudo, bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, composición, régimen de flujo e interacción con los yacimientos se separa en una o dos fases fluidas de grandes proporciones (gas y/o líquido) y en una fase insoluble, de menor tamaño, constituida principalmente por los asfaltenos.

Para un crudo en particular, la cantidad de material precipitado generalmente es mayor a medida que disminuye el número de carbonos del agente precipitante. Por ejemplo, la cantidad de precipitado usando n-pentano puede ser dos y hasta tres veces mayor que la cantidad precipitada cuando se utiliza n-heptano, tal como se ilustra en la Figura 2.5.



Fuente: (Alayon, M., 2004)

Figura 2.5. Efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles.

En la Figura 2.5 se observa que a partir del n-heptano la cantidad precipitada permanece prácticamente constante, por lo que se puede señalar que sólo los componentes más polares y, por lo tanto, mas insolubles, precipitan con n-heptano.



A pesar que la precipitación de asfaltenos es un problema muy conocido y estudiado dentro de la industria petrolera, sus principales causas, y en particular, su mecanismo no han podido ser totalmente comprendidos hasta el momento.

Con base en la numerosa información experimental se ha propuesto que el fenómeno de precipitación de asfaltenos puede ser descrito como un proceso en varias etapas que van desde la asociación de asfaltenos para formar pequeños agregados o pseudo-micelas, pasando por el crecimiento de éstos para conducir a agregados más grandes, los cuales, en condiciones favorables, crecen lo suficiente como para precipitar.

2.2.2.1 Problemas asociados a la precipitación de asfaltenos

El fenómeno de precipitación de asfaltenos se manifiesta en mayor o menor grado en prácticamente todas las facetas asociadas a la producción, transporte y procesamiento de petróleo y, en algunos casos, puede constituirse en un verdadero problema, ya que puede ocasionar daños a la formación y taponamiento en sitio, de pozos y equipos, accesorios de superficie, bloqueo de líneas de transporte, y taponamiento de columnas de separación y desactivación de catalizadores.

2.2.2.2 Crudos venezolanos con problemas de precipitación de asfaltenos

En Venezuela, se han encontrado problemas de precipitación de asfaltenos tanto en la Cuenca de Maracaibo como en la Cuenca Oriental. En la primera, se ha observado la precipitación de asfaltenos en yacimientos del Eoceno y del Cretáceo de los campos de la Costa Bolívar, en yacimientos de Cretáceo en el área de Urdaneta y Centro Lago, y en el área nueva de Ceuta.

En la Cuenca Oriental se han presentado problemas de este tipo en los campos de Mata y Acema, en los Nardo, Nigua, Oscurote, Yopales y Oritupano; y, más recientemente, en los yacimientos de El Furrial, Musipán y Carito en el Norte de Monagas. En estos últimos casos, la precipitación de asfaltenos ha tenido una



magnitud apreciable en las estaciones de separación y en los sistemas de transporte y compresión de gas de la zona. Adicionalmente, en el Norte de Monagas también han ocurrido problemas de taponamiento de pozos por depósitos de asfaltenos, tanto a nivel de la cara de la formación como de la tubería de producción.

2.2.2.3 Factores que promueven la precipitación de asfaltenos

Existen evidencias firmes de que los cambios de dispersabilidad de los asfaltenos en el crudo, y los cuales promueven su precipitación, se deben a alteraciones del balance termodinámico que mantiene a los coloides de aquellos en disolución.

Los principales parámetros que controlan la dispersabilidad de los asfaltenos son la presión, temperatura y la composición del crudo. Por lo que cualquier acción de naturaleza química, eléctrica o mecánica, en el proceso de producción, que altere dichos parámetros, tiende a comprometer la dispersabilidad, ocasionando la floculación y precipitación de los asfaltenos en el crudo. De esta manera, este fenómeno puede originarse debido a los siguientes factores:

a) Factores Termodinámicos

La dispersabilidad molecular está particularmente influenciada por cambios graduales en las variables operacionales más importantes dentro del proceso de producción: la presión y la temperatura, los cuales son generalmente causados por la interacción del crudo con obstrucciones, tales como: válvulas de subsuelo, conexiones entre tuberías, y reductores, etc., que controlan la velocidad del flujo y, en consecuencia, la ocurrencia o no del fenómeno de precipitación. (Alayón, 2004)

- **Efecto de la Temperatura**

Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Entonces algunos agregados resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos. (Alayón, 2004)



- **Efecto de la Presión**

Bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, correspondientemente con la disminución de la solubilidad. La separación promedio entre moléculas de la fase líquida y los agregados de resina-asfalteno es mayor en densidades bajas, resultando interacciones menos atractivas. Por tal motivo al disminuir la presión y por consiguiente la densidad, algunos agregados de resina-asfalteno se unen formando grandes cúmulos que pueden llegar a precipitar. (Alayón, 2004)

b) Factores Químicos

Desde el punto de vista químico, existen diferentes vías a través de las cuales se puede provocar cambios en la composición del crudo, y por consiguiente, la floculación de los asfaltenos. Estas se encuentran asociadas a los casos de contacto íntimo del crudo con sustancias no involucradas en el proceso natural de producción. Estos factores exógenos que más influencia tienen en la estabilidad de los asfaltenos son:

- Inyección de gas natural y mezcla con diluentes tales como condensados y livianos.
- Inyección de CO_2 y el uso de gases ricos en procesos de levantamiento artificial.
- Tratamientos de estimulación con ácidos, disolventes, surfactantes y álcalis.
- Mezcla de crudos de diferentes origen.

c) Factores Eléctricos

Distintas investigaciones han estudiado el fenómeno de precipitación de asfaltenos a nivel de medio poroso, y determinaron que la causa principal era la desestabilización de esta fracción por la presencia de un campo eléctrico que se generaba debido al flujo de los fluidos dentro del medio poroso. (Alayón, 2004)



Asimismo, demostraron que los asfaltenos poseen una carga eléctrica intrínseca. Esta carga ha sido considerada, parcialmente, como responsable de la estabilidad de la micela asfalteno-resinas, según el modelo coloidal. De esta manera los agregados se mantienen estabilizados, entre otras cosas, debido a la repulsión entre cargas del mismo signo ubicadas sobre los núcleos de las micelas.

La generación de un potencial de corriente producido por el flujo de fluidos a través del medio poroso, o la aplicación de un potencial externo suficientemente grande, puede neutralizar las cargas eléctricas y perturbar el balance de fuerzas entre los agregados causando la floculación.

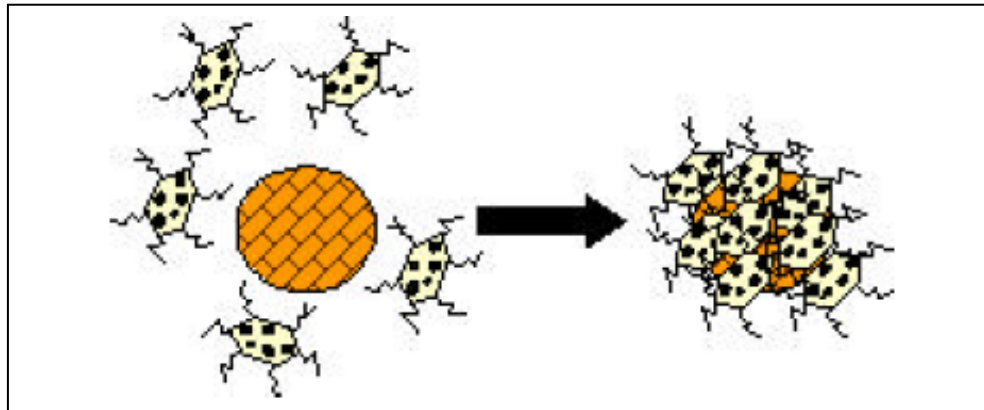
d) Factores Mecánicos

Entre estos factores se encuentran los efectos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo, fuerzas de fricción, fuerzas de impacto entre partículas, etc. (Alayón, 2004)

e) Otros factores

Hay evidencias de que cualquier sólido suspendido en el crudo (finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava) a menudo favorecen los procesos de precipitación de los asfaltenos. Esas pequeñas partículas, suspendidas en el crudo, pueden servir de núcleos o “sitios de nucleación” que promueven la adhesión de los coloides, formándose así grandes cadenas de moléculas o partículas que tienden a precipitar más rápidamente de la disolución de crudo. Este efecto ocurre, sobre todo, a nivel de las perforaciones y más marcado a nivel de las tuberías donde las rugosidades internas también representan “sitios de nucleación” para estos compuestos. (Alayón, 2004)

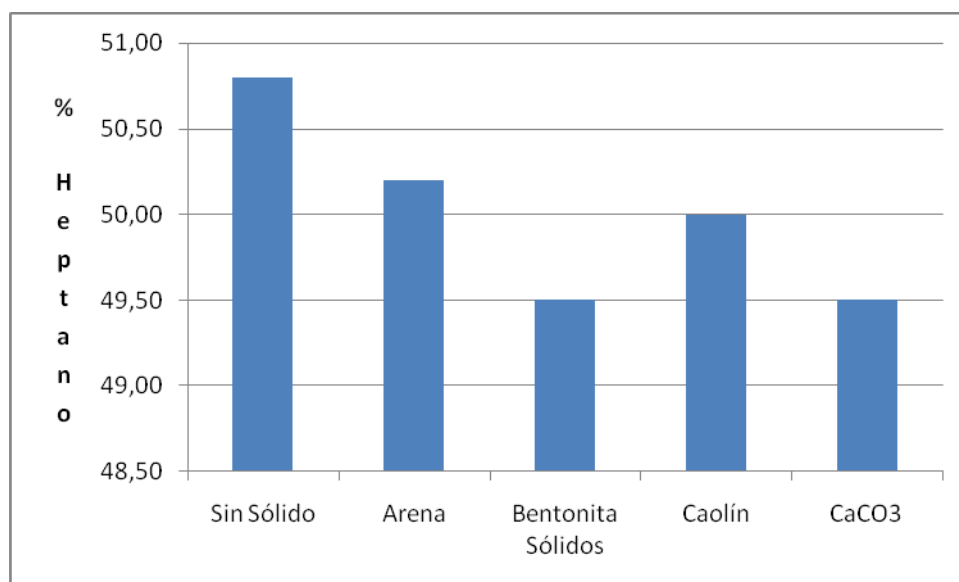
En la Figura 2.6 se aprecia como una partícula externa sirve de núcleo para la formación de agregados de asfaltenos lo cual acelera su precipitación.



Fuente: (Alayon, M., 2004)

Figura 2.6. Esquema del mecanismo de nucleación de asfaltenos en presencia de partículas sólidas.

A continuación en la Figura 2.7 se presenta un gráfico el cual muestra la variación del punto de floculación de los asfaltenos en presencia de diferentes tipos de sólidos



Fuente: (Alayon, M., 2004)

Figura 2.7. Variación del punto de floculación de asfaltenos en un crudo con la presencia de diferentes tipos de sólidos.



2.2.3 Dispersantes de asfaltenos

Debido a los enormes problemas asociados a la precipitación de asfaltenos en la industria petrolera, se han desarrollados productos que inhiben la floculación y precipitación de asfaltenos.

Un dispersante de asfaltenos es una disolución de uno o mas surfactantes (aniónicos y/o no-iónicos), disueltos en un disolvente hidrocarbonado de carácter aromático. Su función principal es mantener estabilizados a los coloides de asfaltenos, evitando la floculación y posterior precipitación. Y en el caso de que los asfaltenos ya estén precipitados, promover su redisolución, a través de mecanismos fisicoquímicos propios de agentes dispersantes.

Actualmente existen dispersantes de asfaltenos comerciales, que son clasificados según el surfactante que contengan, como son los aniónicos, no-iónicos y poliméricos. Entre estos se pueden mencionar: ácidos sulfónicos de alquilbenceno, alquilfenoles etoxilados, ésteres alifáticos de ácido fosfórico, copolímeros de óxido de etileno y propileno, resinas alquifenolformaldehído, copolímeros vinílicos hidrofílicos-lipofílicos, alquilsuccinatos y derivados de ácido cresílico.

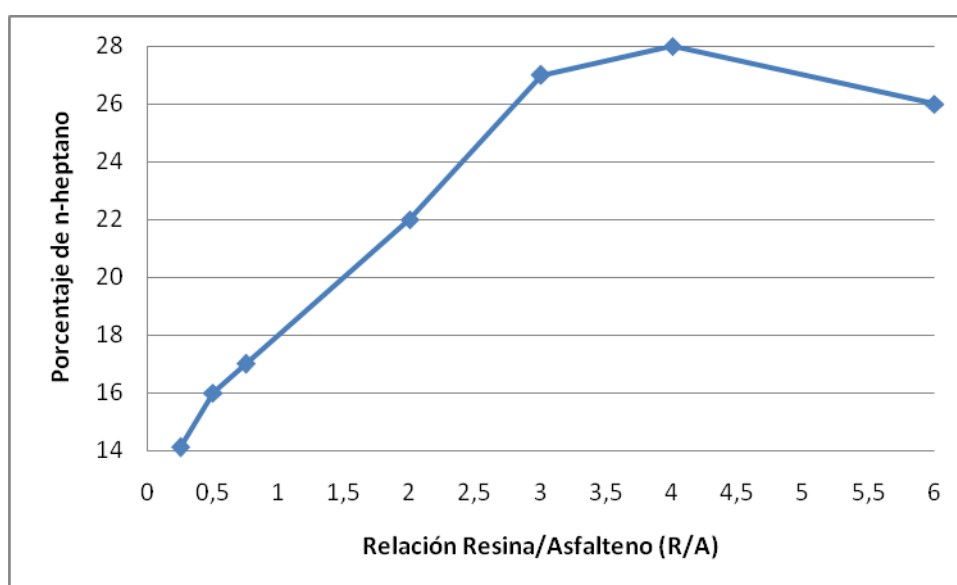
En cuanto a la eficiencia de estos compuestos, González y Middea (1991) estudiaron la efectividad de ciertos anfífilos oleosolubles para asfaltenos en heptano, encontrando que:

- a) El nonilfenol, es un buen agente peptizante, previene la precipitación de asfaltenos por n-heptano y reduce su adsorción en cuarzo.
- b) Los nonilfenol etoxilados con un alto número de unidades de óxido de etileno, también previenen el proceso de adsorción.
- c) Las aminas alifáticas primarias también presentan cierta habilidad para dispersar los asfaltenos, pero los alcoholes de cadena alifática larga y los alquilbencenos son algo ineficientes.

2.2.4 Uso de resinas como inhibidores de la precipitación de asfaltenos

El papel de las resinas en la solvatación de asfaltenos (peptización) ha sido considerado por mucho tiempo. El mecanismo consiste en la solvatación del asfaleno mediante la resina mejorando su solubilidad por la interacción con los grupos aromáticos y polares, y de esta manera inhibiendo la precipitación de los mismos.

Con respecto a la cantidad de resina necesaria para inhibir la floculación de asfaltenos, se han desarrollado varias investigaciones en las cuales se determina una relación resina asfaleno óptima, permitiendo de esta forma para cada crudo en particular cuantificar la cantidad de resina a utilizar para inhibir la floculación.

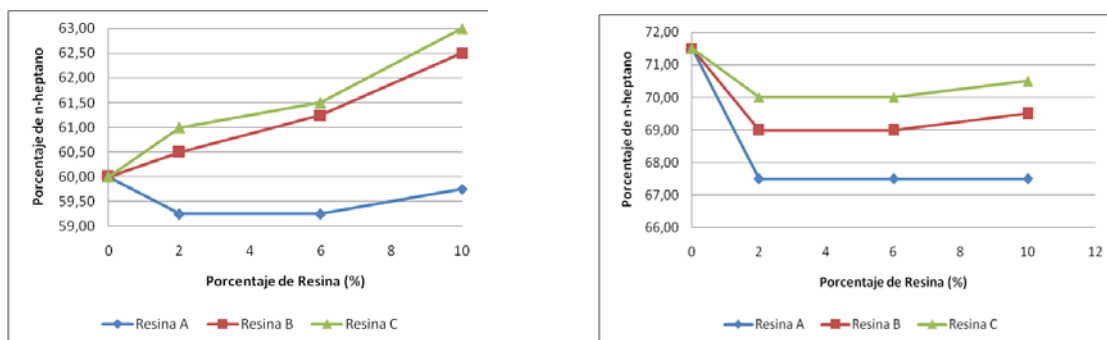


Fuente: (Alayon, M., 2004)

Figura 2.8 Variación del punto de floculación de asfaltenos con la relación Resina/Asfaleno

La idea que las resinas en el crudo actúan como agentes estabilizantes de asfaltenos ha sido reportada en muchos artículos. El concepto que, en algunos casos, las resinas pueden ser obtenidas de uno o varios crudos y luego ser usadas para estabilizar asfaltenos de otros crudos, no es universalmente aceptado, y está publicada.

Estudios realizados recientemente en el Laboratorio de Fenómenos Interfaciales y Recuperación de Petróleo (Dávila A., Rodríguez M. y Alayón M.) (1997) han demostrado que la adición de resinas de crudos exógenos a otros crudos, pueden tanto retardar como acelerar el proceso de precipitación de los asfaltenos, estos resultados permiten aseverar que la compatibilidad entre las resinas y asfaltenos es factor primordial en el proceso de precipitación de estos.



Fuente: (Alayon, M., 2004)

Figura 2.9. Variación del punto de floculación de asfaltenos de un crudo venezolano con diferentes tipos y concentración de resinas.

2.2.5 Determinación cualitativa de la floculación de asfaltenos mediante el método de la gota extendida

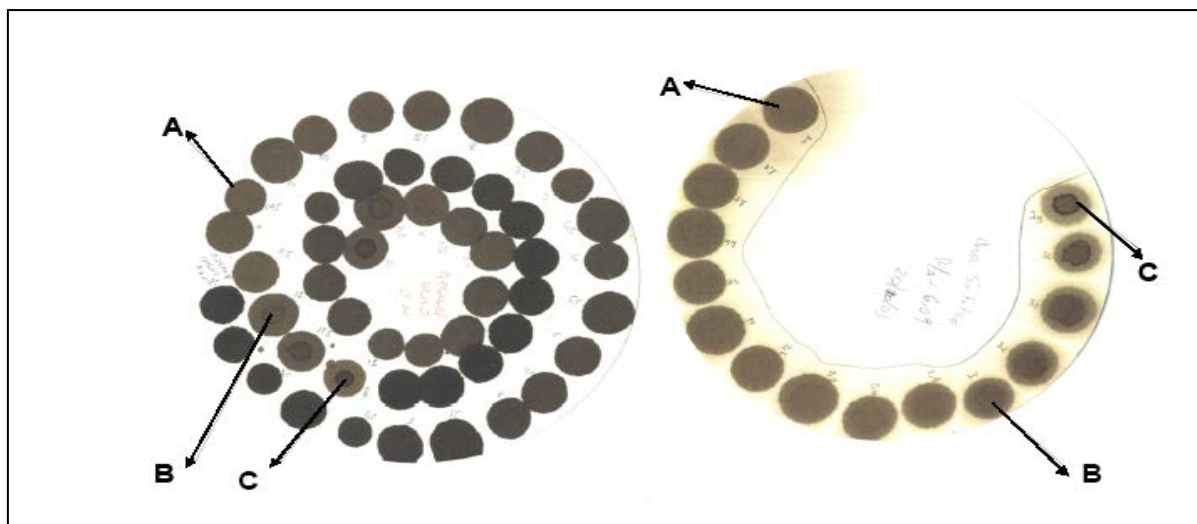
El método de la gota extendida consiste en cuantificar la cantidad de alcano necesario para provocar la floculación de los asfaltenos de un crudo diluido previamente con xileno o tolueno, y en algunos aditivos, ya sea las resinas, los asfaltenos o aromaticos; considerando a la mezcla formada por crudo y aditivo como un crudo para fines del cálculo. El error de este método es inferior al 1%. El porcentaje de alcano obtenido indica, con relación al punto de control (Punto de floculación del crudo puro), si existen diferencias debería atribuirse a la acción de los aditivos.

Se denomina aquí floculación a la aglomeración de los coloides en agregados, que tienen un tamaño mucho mayor que el de los coloides individuales. Se supone que los asfaltenos que son de un mismo tipo tendrán las mismas características en cuanto a su composición, estructura y propiedades fisicoquímicas

y, por consiguiente, debido a la interacción de los coloides para formar agregados y su capacidad para disgregarse, siempre presentaran el mismo punto de floculación.

El punto de floculación depende de la temperatura, de la presión y de la naturaleza de los asfaltenos. También depende de la estabilidad de los agregados. Cuanto más apolar es el medio (por ejemplo, con mayor contenido de alifáticos) la resistencia a sustraerse del medio apolar es más fuerte y el grado de asociación aumenta a tal punto que puede tornarse infinito. Esto provoca la formación de floculos y la precipitación.

El principio del método de la gota extendida consiste, en la observación de las manchas hechas por una gota de la mezcla depositada sobre un papel de filtro. Al caer, el líquido difusa a través del papel para formar una mancha redonda. Si los asfaltenos están bien dispersados, después de secarse, la mancha es de color uniforme. Si los asfaltenos han floculado, los agregados difusan menos rápidamente en el papel y, la mancha exhibe una aureola central más o menos nítida según los casos. En la Figura 2.10, se representa la forma de la mancha, cuando los asfaltenos se encuentran dispersados y floculados.



Fuente: (Alayon, M., 2004)

Figura 2.10. Método de la gota extendida para determinación de punto de floculación de asfaltenos, (A) Asfaltenos dispersos, (B) Asfaltenos comenzando a flocular y (C) Asfaltenos floculados



Si se continua diluyendo con alcornoque, después de la floculación, se puede observar que la aureola presenta una evolución desde una huella apenas discernible hasta un círculo negro de pequeño diámetro, es decir, la precipitación no es instantánea, ya que ocurre en un intervalo de 1 a 2% del alcornoque, siendo este un resultado que representa mucha precisión.



CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Plan de Trabajo

En la figura 3.1 se muestra una breve descripción de lo que comprende el plan de trabajo ejecutado para alcanzar cada uno de los objetivos específicos planteados en este trabajo.

Las principales actividades realizadas fueron:

- La selección de la materia prima.
- La selección de la tecnología de obtención
- La alquilación del fenol.
- La síntesis de la resina fenólica.
- La caracterización de los compuestos obtenidos, mediante espectrofotometría
- La evaluación de la actividad dispersante de la resina fenólica.
- La evaluación económica de la producción del fenol alquilado

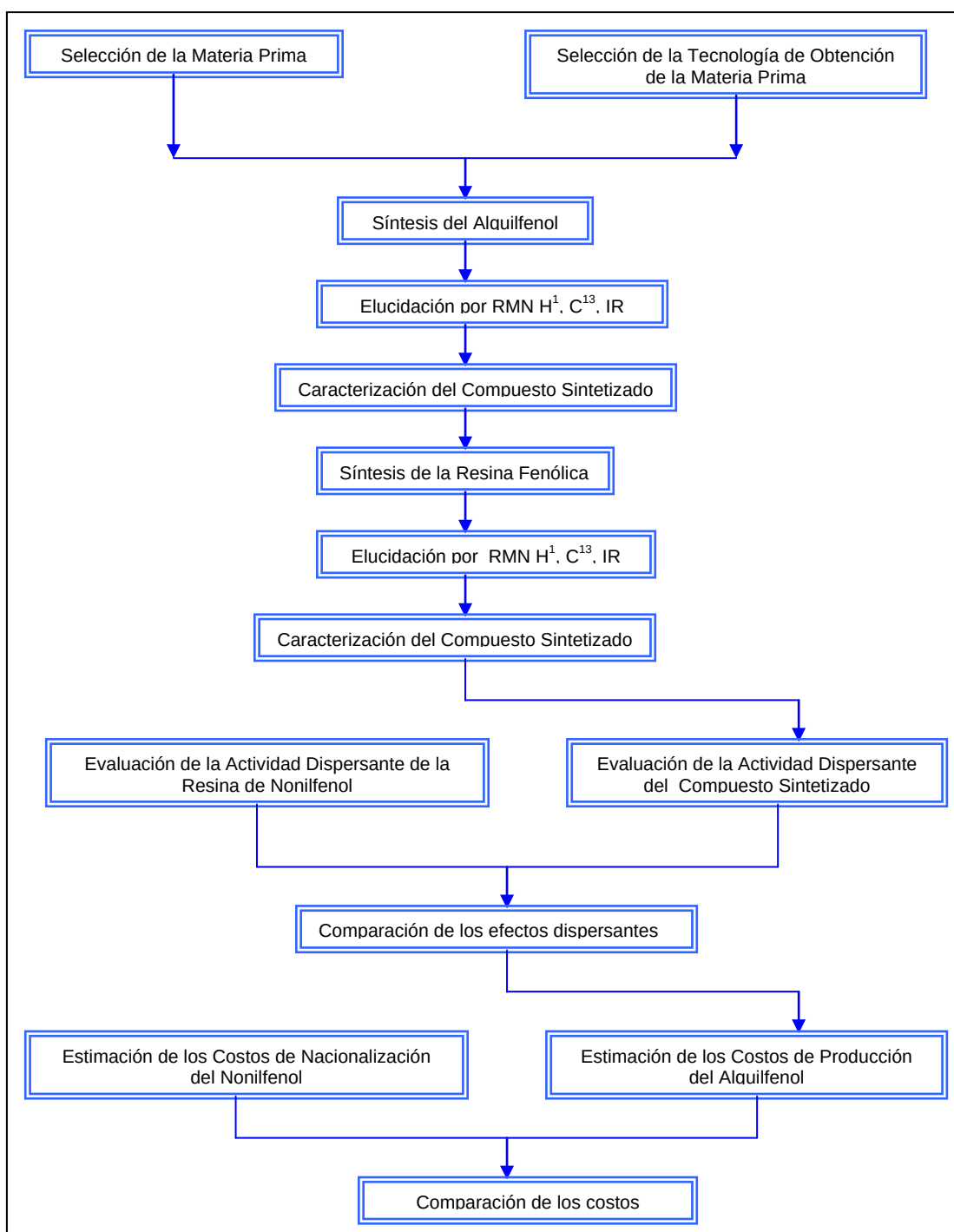


Figura 3.1 Plan de trabajo

3.2 Selección de la Materia Prima y la Tecnología de Obtención

Para la selección de la materia prima y la tecnología de obtención se utilizó una matriz de evaluación y selección. La cual es un arreglo de filas y de columnas donde



las primeras constituyen las alternativas que requieren ser jerarquizadas y las columnas los múltiples criterios que conviene utilizar en la selección.

Los pasos que se siguen para utilizar una matriz de evaluación y selección son los siguientes:

- 1 Definir las alternativas que se van a jerarquizar.
- 2 Definir los criterios de evaluación.
- 3 Establecer el peso para cada uno de los criterios.
- 4 Construir la matriz de evaluación.
- 5 Definir la escala de gradación de cada criterio.
- 6 Valorar cada alternativa en relación a cada criterio.
- 7 Puntuación y jerarquización.

La puntuación empleada para la selección está dentro del rango de (0-5) donde cero (0) es el valor mínimo y cinco (5) el valor máximo.

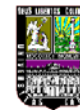
3.3 Diseño Experimental de la Investigación

Se explica detalladamente el diseño experimental para dar cumplimiento a cada una de las etapas que comprende la investigación.

3.4 Materiales

3.4.1 Solventes

- Agua (H_2O) destilada.
- Acetona ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).
- n-heptano (C_7H_{16}).
- Kerosene.
- Butiloxitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$).
- Gasoil.
- Disolin. (Solvente orgánico a base de Kerosene).
- Tolueno (C_7H_8).



- Metanol (CH_4O).
- Benceno (C_6H_6).
- Diclorometano (CH_2Cl_2).
- Cloroformo deuterado (CDCl_3) (Sigma).

3.4.2 Otros Reactivos

- Nombre del producto: Hexilenglicol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$) Nombre químico: 2-metilpentano-2,4-diol.
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4).
- Fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$).
- Hidróxido de Sodio (NaOH).
- Formaldehído (CH_2O).

3.5 Equipos

- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear, marca Jeol Eclipse 270, con magnetos superconductores de 6,34 Tesla.
- pH-metro, marca Corning, modelo 7.
- Balanza Analítica, marca Ohaus.
- Horno de secado, marca Memmert.

3.6 Alquilación del Fenol

Se pesaron las cantidades necesarias de fenol y hexilenglicol en un beacker, se añadieron en un reactor de acero inoxidable, esta mezcla se sometió a agitación, calentamiento y reflujo hasta alcanzar la temperatura de 100 °C, esta temperatura se mantuvo constante por dos horas aproximadamente, luego se interrumpe el reflujo y comienza la etapa de deshidratación la cual se realiza en un intervalo de temperatura de 100-110 °C en un período aproximado de dos horas y media, terminado el tiempo de reacción se detiene la agitación y se deja enfriar hasta temperatura ambiente.



Posteriormente se pesa la cantidad de agua condensada que fue retirada de la reacción para así medir el avance de la misma.

3.7 Caracterización del Compuesto Sintetizado

El compuesto orgánico sintetizado se caracterizó por técnicas espectrofométricas y determinación de propiedades físico-químicas (punto de ebullición, solubilidad, viscosidad, sólidos totales), para lo cual se requirió un conjunto de análisis que permitieron determinar su estructura y propiedades.

3.7.1 Resonancia magnética nuclear protones (RMN H^1)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es la herramienta más poderosa de la que se dispone para la determinación de una estructura orgánica. Al igual que en la espectroscopia de IR, en la RMN se puede utilizar una pequeña cantidad de muestra y, además, la muestra no es destruida el espectro de RMN proporciona una gran cantidad de información sobre la estructura del compuesto. Algunas estructuras se pueden determinar a partir del espectro de RMN, sin embargo, lo más frecuente es que para determinar la estructura de las moléculas orgánicas, el espectro de RMN se utiliza conjuntamente con otro tipo de espectroscopia y con análisis químico.

Para esta investigación, esta prueba se realizó mediante colaboración del Laboratorio Nacional de Resonancia Magnética Nuclear del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

3.7.2 Resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN C^{13})

El espectro RMN del C^{13} se genera fundamentalmente de la misma manera que el espectro RMN protónica y también se aplican aquí los mismos principios básicos. El espectro de RMN C^{13} proporciona el mismo tipo de información que el RMH protónica, pero ahora está directamente relacionada con el esqueleto carbonado, no solo con los protones unidos a él.



- a) El número de señales indica cuantos carbonos diferentes – o conjunto diferentes de carbonos equivalentes- existen en una molécula.
- b) El desdoblamiento de una señal indica cuantos hidrógenos están unidos a cada carbono.
- c) El desplazamiento químico indica la hibridación de cada carbono (sp^3 , sp^2 , sp).
- d) El desplazamiento químico indica el ambiente electrónico de cada carbono con respecto a otros carbonos vecinos o grupos funcionales.

3.7.3 Infrarrojo (IR) por transformada de Fourier (TF-IR)

De todas las propiedades de un compuesto orgánico, la que da mayor información acerca de las estructuras es su espectro infrarrojo.

Una molécula vibra constantemente: sus enlaces se alargan (y contraen) y se comban recíprocamente. La absorción de luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de una molécula: la luz que se encuentra más allá (frecuencia menor, longitud de onda mayor, energía menor) del rojo del espectro visible.

Las partes específicas del espectro infrarrojo se denotan por su longitud de onda o por su frecuencia. La longitud de onda se expresa en micrones, μ . La frecuencia no se expresa en hertz, si no en números de ondas, cm^{-1} , a menudo llamados centímetros recíprocos; el número de ondas es simplemente el número de ondas por centímetro, y es igual al recíproco de la longitud de ondas en centímetros.

El infrarrojo es una propiedad muy característica de un compuesto orgánico y puede emplearse para establecer la identidad de dos compuestos y revelar la estructura de uno nuevo.

El espectro infrarrojo ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo al informar de los grupos que se encuentran en una molécula, o que están en ella. Un grupo de átomos determinados da origen a bandas de absorción características; es



decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencia determinada, que son prácticamente la misma de un compuesto a otro.

La interpretación de un compuesto infrarrojo no es sencilla: ciertas bandas pueden estar enmarcadas por el solapamiento de otras. Pueden aparecer sobretonos (aromáticos) a frecuencias exactamente del doble que la banda fundamental. La banda de absorción de un grupo en particular puede desplazarse por dos vías características estructurales -como conjugación, atracción de electrones por sustituyentes vecino, tensión angular o de Van Der Waals, puente de hidrógenos-, y puede confundirse con una banda de un grupo totalmente diferente.

Las muestras se analizaron en forma de película líquida entre celdas de cloruro de sodio (NaCl). Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un instrumento marca Nicolet, modelo Magna 750 Serie II, operado en modo de transformada de Fourier. Se empleó un intervalo espectral de 4000-400 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} .

3.7.4 Espectrometría de masa

En el espectrómetro de masa se bombardean las moléculas con un haz de electrones energéticos, que los ioniza y rompe en muchos fragmentos, algunos de los cuales son iones positivos. Cada tipo de ión tiene una razón particular de masas a carga, o valor m/e . La carga es 1 para la mayoría de estos iones, de manera que m/e es simplemente la masa del ión.

El conjunto de iones se analiza de modo que se obtiene una señal para cada valor de m/e representado; la intensidad de cada señal refleja la abundancia relativa del ión que produce la señal. El pico mayor se denomina pico base, y su intensidad se toma como 100; las de los otros máximos se expresan en relación con el pico base. Un diagrama que ilustra las intensidades relativas de las señales correspondientes a los diversos valores m/e se denomina espectro de masa, y es muy característico de un compuesto en particular.



Los espectros de masa pueden utilizarse de dos modos generales: (a) para comprobar la identidad de los compuestos y (b) para ayudar a establecer la estructura de una sustancia nueva.

3.7.5 Determinación de la Solubilidad

Para la determinación de la solubilidad del compuesto sintetizado, se preparó una serie de fioas con 10 mililitros de solvente puro, después se le añadió 1 mililitro del compuesto, y se sometió a agitación por 10 minutos y se observó la solubilidad.

3.7.6 Determinación del Punto de Ebullición

En un beacker de 50 mL se añadió la sustancia problema y se sometió a calentamiento, cuando se observo la primera burbuja se midió la temperatura, la cual corresponde a la temperatura de ebullición del compuesto.

3.7.7 Determinación de la Gravedad Específica

La gravedad específica de los compuestos se calculó siguiendo el procedimiento I-005-01-04 *Determinación de Gravedad Específica* de la Empresa Cayogua C.A; el cual tiene como referencia la norma Covenin 1143-88 *Determinación de la Densidad Método del Hidrómetro* y la norma ASTM D1298 *Determinación Gravedad Específica*.

Principio del ensayo: En este ensayo utilizan instrumentos calibrados basados en el principio de Arquímedes de flotación de los elementos en un líquido.

Equipos y materiales a utilizar:

- Cilindro graduado 250 mL.
- Balanza de capacidad $(1,30 \pm 0,01)$ g.
- Densímetros:
 - o Escala (1,0-2,0) g/mL.



- o Escala (0,6-1,0) g/mL.
- Termómetro (0-150 $\pm$ 1) °C.
- Envase de vidrio o plástico de volumen y peso conocido.

Expresión de Resultados:

- Método N°1: Densidad preliminar = $(P_2 - P_1) / V_1$ **Ecuación 3.1**
- Método N°2: Gravedad Específica = $D_1 + (T_2 - T_1) * K$ **Ecuación 3.2**

Donde:

D₁: Lectura obtenida en el densímetro.

T₂: Temperatura del conjunto al momento de la medición.

T₁: Temperatura de referencia.

K: Constante de ajuste según la tabla B.1 de constante de ajuste.

Procedimiento: Se consideran dos métodos posibles aplicables.

Método N°1:

- Tome un cilindro graduado de vidrio o plástico, pese y registre el valor como P₁.
- Llene el envase con parte de la muestra a ensayar.
- Pese el conjunto y registre este peso como P₂, tome el volumen alcanzado y regístrelo como V₁.
- Calcule la densidad preliminar según se especifica en el método 1 de la expresión de resultados.

Método N°2:

- Seleccione el densímetro que contenga la escala que se ajuste al resultado obtenido en el paso anterior.
- Vierta entre 200-250 mL de la muestra en el cilindro graduado verificando que no se forme burbujas en el interior o en la superficie de la muestra, si así sucede proceda con el siguiente paso, si no, espere hasta que las burbujas desaparezcan.
- Tome el densímetro seleccionado e introdúzcalo en la muestra.



- Tome el valor de la lectura en la escala del densímetro en la línea o menisco entre la fase líquida y el aire.

3.7.8 Determinación de los Sólidos Totales

Los sólidos totales de las muestras problema se calcularon siguiendo el procedimiento I-005-01-08 *Determinación del Porcentaje de Sólidos Totales. Método Estufa de Secado* de la Empresa Cayogua C.A.

Principio de ensayo: El presente ensayo se basa en el secado de una cantidad de muestra establecida en un horno de secado a una temperatura constante y un tiempo determinado, transcurrido el mismo se pesa nuevamente la muestra y con el uso de una formula se determina el porcentaje de sólidos en la muestra.

Equipos y materiales a utilizar:

- Horno de secado temperatura (50-200) °C.
- Balanza analítica electrónica.
- Platos de aluminio.
- Desecadores.
- Cronómetro.

Procedimiento:

- Se pesan tres platos de aluminio vacíos y se identifican con números o letras. Se anotan los valores obtenidos para cada uno.
- Se pesa aproximadamente 1 g de muestra a evaluar.
- Se enciende el horno de secado y se ajusta a 150 °C las muestras se colocan dentro del horno cuando la temperatura haya alcanzado los 150 °C. Se introducen los platillos con las muestras y se comienza a cronometrar el tiempo de una hora.
- Transcurrido el tiempo se sacan los platos y se colocan en un desecador hasta que se alcance la temperatura ambiente.



- Se pesan los platillos después de secado y se registran los valores obtenidos.
- Calcular el porcentaje de Sólidos totales con la siguientes formula

$$\%ST = \frac{PF}{PI} * 100 \quad \text{Ecuación 3.3}$$

3.8 Determinación del pH

El pH del producto obtenido en la alquilación se determinó siguiendo el procedimiento I-005-01-05 *Determinación del pH* de la Empresa Cayogua C.A. La cual tiene como norma de referencia la norma Covenin 0676-81: Sistemas acuosos. Determinación del pH.

Principio de ensayo: Este método determina la concentración de iones hidronio (grado de acidez) en una solución a través de la medición de la diferencia de potencial eléctrico producido cuando se pasa corriente eléctrica a través de un electrodo. Se basa en los principios de electroquímica.

Equipos y materiales a utilizar:

- Equipo electrónico para medir pH (0-14 $\pm$ 0,1).
- Electrodo.
- Termómetro (-10 a 250 $\pm$ 1) °C.
- Vaso de precipitado 250 mL.
- Soluciones patrones de pH 4, 7 y 10.
- Agua destilada.

Procedimiento:

- Encienda el equipo y verifique el cero electrónico del mismo. De ser necesario corregir mediante el botón de ajuste.
- Lave el electrodo con agua destilada.
- Tome las soluciones patrones.



- Determine la temperatura de las soluciones patrones, empleando el termómetro. Lave el termómetro con agua destilada antes de medir cualquier solución.
- Coloque el botón de ajuste de temperatura del equipo, a la temperatura medida en el punto anterior.
- Sumerja el electrodo de medición en la solución patrón de pH 7,0 teniendo el cuidado de que se cubra la solución interna del electrodo.
- Tome la lectura que indica la aguja del equipo, ajuste mediante el botón “ajuste” al valor de la solución patrón.
- Para muestras probablemente ácidas, repita los pasos anteriores con la solución patrón de pH 4,01. De sospecharse basicidad o si al determinarse el pH la muestra resulta muy alcalina ($\text{pH} > 8,5$) es necesario reajustar el equipo, pero empleando la solución pH 10.
- Introduzca el electrodo en la muestra problema, luego de haber ajustado como se explica anteriormente, para determinar su pH.
- Antes de sumergir el electrodo en una nueva muestra lávelo con agua destilada.
- Limpiar el electrodo con papel absorbente y mantenerlo sumergido en la solución para tal fin.

3.9 Síntesis de la Resina Dispersante de Asfaltenos

Para la síntesis de la resina fenólica se utilizó como metodología la obtención de *resoles*; los resoles se obtienen cuando reaccionan un fenol o un fenol sustituido con una razón molar alta de formaldehído bajo condiciones alcalinas. En la figura 3.2 se muestra una estructura idealizada para un resol preparado a partir de un fenol *para* sustituido. Si se incluye algo de fenol sustituido en una resina como esta, la resina es ramificada, ya que el formaldehído también se adicionará en la posición *para*.

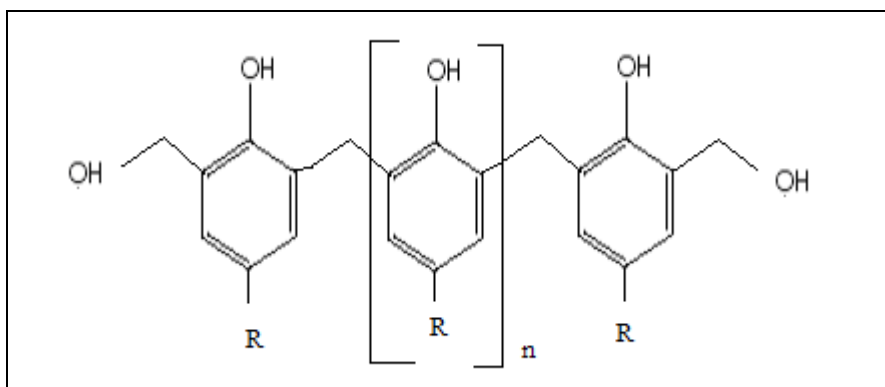


Figura 3.2: Resina fenólica a partir de un fenol sustituido

Nótese que la resina contiene grupos metilos ($-\text{CH}_2\text{OH}$). Cuando se hornean con catálisis ácida, esta resina autocondensa perdiendo agua para formar puentes éter o con pérdida de agua y formaldehído, para formar puentes metileno. Debido a que la obtención de la resina es información confidencial no se muestran más detalles de la misma.

3.10 Evaluación de la Actividad Dispersante

Para evaluar la actividad Dispersante de la resina obtenida así como también la de los otros agentes dispersantes se utilizó el ensayo de dispersión de asfaltenos utilizado en la distribuidora Cayogua C.A; el cual se describe a continuación:

- Se seleccionan los dispersantes a ser utilizados y se diluyen al 1% en un solvente orgánico.
- Se preparan tantas mezclas 50:50 de crudo-tolueno como dispersantes seleccionados más el blanco. Agitar manualmente durante 30 segundos para homogenizar.
- Llenar los tubos de centrifugas con 9,5 mL de n-heptano (uno por cada dispersante más el blanco)
- Se dosifica la química a la mezcla de crudo-tolueno, se agita y luego se toma una muestra y se le carga al tubo de centrífuga.



- Se calcula el porcentaje de dispersión:

$$\%Dispersión = \frac{\text{blanco} - \text{tratado}}{\text{blanco}} * 100$$

Ecuación 3.4

3.11 Costos de Manufactura

Estimar los costos para la producción de la materia prima sustituyente del nonilfenol como costo por materia prima, por servicios, por mano de obra profesional, etc. Incluyendo las pruebas pertinentes para su caracterización, y a su vez, comparar dichos costos con la nacionalización del nonilfenol, para así poder determinar la factibilidad económica de este proyecto de investigación. La estimación de estos costos se explican con más detalle en el capítulo IV y los cálculos asociados se encuentran en el Apéndice A.

Para el cálculo de la rentabilidad se utilizó la aplicación de los modelos de valor actual y equivalente anual en proyectos con solo costos.



CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Selección de la Materia Prima

Con el fin de obtener los máximos beneficios al menor costo, se requiere realizar un estudio para determinar cual sería el mejor sustituto del nonilfenol. El sustituto debería tener una cadena alquílica de un tamaño similar a la del nonilfenol para así garantizar un buen efecto dispersante, además de unas condiciones de reacción seguras, para así garantizar el cuidado del medio ambiente y la salud de los trabajadores de la empresa.

Para realizar el estudio se utilizará el método de la matriz de selección, en el cual a cada factor se le asigna un porcentaje de acuerdo a su importancia, y una puntuación dentro del rango de (0-5) donde cero (0) es el valor mínimo y cinco (5) el valor máximo.

Entre los principales puntos a considerar para la selección de la materia prima se tienen los siguientes:

- Condiciones de reacción; este es el más importante de los factores a considerar debido a que estas no deben ser muy críticas para poder utilizar los equipos disponibles en la empresa, para así disminuir los costos de la producción del mismo y garantizar al mismo tiempo unas condiciones óptimas de seguridad para los operarios y el medio ambiente.
- Cadena alquílica unida al anillo aromático; como se expresó anteriormente este punto también juega un papel muy importante en la selección debido a que la longitud de la cadena alquílica garantiza un mejor efecto de dispersión de asfaltenos. (Gonzalez y Midea, 1991)
- Estado físico, se desea que la materia prima se encuentre en estado líquido debido a que las condiciones de los equipos en la empresa no están dadas para operar con sustancias sólidas y mucho menos



gaseosas. El tener la materia prima en estado líquido garantiza una mejor manejabilidad y condiciones de almacenamiento.

- Costos de las materias primas, a este punto no se le dio mayor importancia debido a que se está buscando la sustitución de una importación por lo que los costos de la materia prima nacional tiene la tendencia a ser menor que la materia prima importada ya que a esta hay que incluirle los gastos de transporte y nacionalización, sin embargo es tomado en cuenta debido a que siempre se busca minimizar los costos de producción.
- Suministros de las materias primas; es importante trabajar con proveedores que garanticen el despacho de los productos químicos necesarios, ya que sin estos se genera una parada de producción, lo que se transforma automáticamente en pérdidas. Para esto es necesario tomar en cuenta la cercanía del proveedor así como también el tamaño de producción para así asegurar el despacho oportuno de las cantidades requeridas.

El heptilfenol presenta unas condiciones de reacción no críticas, ya que se trabaja con líquidos a temperatura ambiente y se someten a calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 100 °C, la presión es baja. La cadena alquílica es muy semejante a la del nonilfenol ya que esta tiene siete carbonos, se encuentra en estado líquido, el suministro de las materias prima está garantizado y sus costos de producción son altos.

El hexilfenol es muy semejante en sus características al heptilfenol, su diferencia es que la cadena alquílica es de seis carbonos y los costos de las materias primas son mucho menores.

El terbutilfenol presenta condiciones de reacciones críticas debido a que se necesitan temperaturas muy bajas para su producción (0°C), además en la reacción hay desprendimiento de ácido clorhídrico el cual es muy corrosivo y tóxico. El estado físico de este es sólido, la cadena es de cuatro carbonos ramificados y no



lineales, y sus costos son elevados debido a que se necesita un catalizador especializado.

El etilfenol, también presenta condiciones de reacción críticas debido a que la principal materia prima para su producción es el etanol, el cual se encuentra en estado gaseoso y es muy inflamable, lo cual hace sumamente difícil y costoso su uso como materia prima, la cadena alquílica es sumamente corta ya que solo tiene dos carbonos, sus costo son elevados. El etilfenol es líquido a temperatura ambiente.

En la tabla 4.1 se observa la matriz de jerarquización y evaluación que involucra la selección de la materia prima.

Tabla 4.1 Matriz de selección para la materia prima

	%	Heptilfenol	Hexilfenol	Terbutilfenol	Etilfenol
CONDICIONES DE REACCIÓN	40	5	5	3	1
CADENA ALQUILICA	30	5	4	3	1
ESTADO FÍSICO	15	5	5	2	5
SUMINISTRO	10	4	5	4	4
COSTOS DE LAS MATERIAS PRIMAS PARA SU PRODUCCIÓN	5	2	4	2	4
TOTAL	100	4,75	4,65	2,90	2,05

Luego de realizar el estudio y evaluar cada una de las alternativas se seleccionó el heptilfenol y el hexilfenol ya que presentaron una puntuación final bastante parecidas y son superior en comparación con las demás opciones.



4.2 Selección de la Tecnología de Obtención de la Materia Prima

El método más importante que se conoce para unir cadenas laterales alquílicas con anillos aromáticos es la alquilación de Friedel-Crafts. Este mecanismo comprende una sustitución electrofílica aromática, y se pueden utilizar tres tipos diferentes de electrófilos:

- Haluro de alquilo.
- Alcohol.
- Alqueno. (Morrison y Boyd, 1998).

Debido a lo anteriormente expuesto, la tecnología de obtención va a ser la alquilación de Friedel-Crafts y se va a realizar un estudio para definir cual de los tres electrófilos, que pueden servir como punto de partida para la alquilación, va a ser seleccionado.

Entre los principales puntos a considerar para la selección del electrófilo se tienen los siguientes:

- Condiciones de reacción; se necesita que estas no sean críticas para poder utilizar los equipos que se encuentra disponibles en planta.
- Catalizador, este es uno de los factores más importante para la selección, ya que se necesita uno que no sea muy costoso y sea producido a nivel nacional.
- Desprendimiento de sustancias tóxicas; este punto también es muy importante ya que se debe evitar la contaminación del medio ambiente y se debe garantizar un medio ambiente de trabajo seguro para los empleados.
- Costos de los reactivos; debido a que esta alquilación va a sustituir la importación del nonilfenol, la cual representa el 32% de los costos totales de producción, y la meta es reducir los costos de producción, hay que buscar unos reactivos que no sean muy costosos.



Las condiciones de reacción de la alquilación partiendo de un alcohol o de un alqueno como electrófilo no son para nada críticas, se adicionan los reactivos a temperatura ambiente y se somete a calentamiento hasta alcanzar los 110 °C; en cambio cuando se parte de un haluro de alquilo como electrófilo se necesita someter la reacción a temperaturas cercanas a los 0 °C, debido a que la reacción es violenta y exotérmica. (Moore, 1976)

El catalizador utilizado en la alquilación de Friedel-Crafts cuando se utiliza como electrófilo un alcohol o un alqueno es el ácido sulfúrico, el cual es de bajo costo y se produce nacionalmente, para adicionar una cadena alquílica a un anillo aromático utilizando un haluro de alquilo como materia prima se necesita como catalizador un ácido de lewis, siendo los más utilizados: cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, bromuro férrico, entre otros. Este catalizador es sumamente costoso, debido a que es importado, además no es de fácil adquisición. (Wade, 2004)

En la reacción del fenol con el haluro de alquilo hay desprendimiento de ácido clorhídrico o bromhídrico, dependiendo del haluro utilizado, este gas es sumamente toxico, en el caso de el alcohol y el alqueno no se desprende ningún gas toxico. (Morrison y Boyd, 1998).

Los costos de los alcoholes son bajos comparados con los del haluro de alquilo y con el alqueno, los cuales son sumamente costosos, debido a que es más difícil su producción.

En la tabla 4.2 se muestra la matriz de selección asociada a la tecnología de obtención del polifenol.

**Tabla 4.2 Matriz de selección para la tecnología de obtención del polifenol**

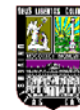
	%	Alcohol	Haluro de Alquilo	Alqueno
CONDICIONES DE REACCIÓN	15	5	3	5
CATALIZADOR	30	5	2	5
DESPRENDIMIENTO DE SUSTANCIAS TOXICAS	30	5	0	5
COSTOS	25	4	2	1
TOTAL	100	3,75	1,55	2,90

4.3 Alquilación del Fenol y Síntesis de la Resina Fenólica

La síntesis orgánica consiste en la preparación de los compuestos deseados a partir de sustancias precursoras fácilmente disponibles. La síntesis es una de las principales áreas de la química orgánica. Una síntesis puede ser una reacción de un solo paso, o puede incluir varios pasos e incorporar alguna estrategia para conseguir el esqueleto de carbono correcto con todos sus grupos funcionales en las posiciones adecuadas. (Wade, 2004).

En la síntesis del compuesto sustituyente del nonilfenol se empleó el método de alquilación de Friedel-Crafts; donde se parte de la mezcla de un alcohol con el benceno sustituido, en este caso particular el fenol. Como catalizador se empleo un ácido mineral.

Para la obtención del fenol alquilado se trabajo con tres alcoholes diferentes para hallar el que ofreciera mejores resultados a la hora de la fabricación de la resina a nivel de laboratorio; en primer lugar se hizo reaccionar butiloxitol con el fenol en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, en un reactor de vidrio a una temperatura de (100-125) °C con reflujo; y seguidamente se procedió a realizar la síntesis de la resina, agregando hidróxido de sodio concentrado y



formaldehído; esto produjo un líquido marrón claro y un sólido negro que ocasionó la fractura del reactor.

En este momento se pensaba que la causa de esta falla había sido la cantidad de catalizador por lo cual se disminuyó la proporción del mismo para una posterior reacción de alquilación; pero en este caso se obtuvieron resultados similares. Nuevamente hubo formación del sólido negro, luego de investigar se pudo conocer que este subproducto se debía a la reacción colateral del fenol que quedaba sin reaccionar en la alquilación, con el formaldehído añadido para la producción de la resina. Debido a esto se procedió a cambiar la relación de fenol-alcohol a 1:4 aproximadamente, para tratar de disminuir la cantidad de fenol libre en la alquilación; y también se decidió cambiar el butiloxitol por el heptanol. (Viloria, 1992).

En la figura 4.1 se observa la reacción de alquilación del fenol utilizando Butiloxitol como reactivo.

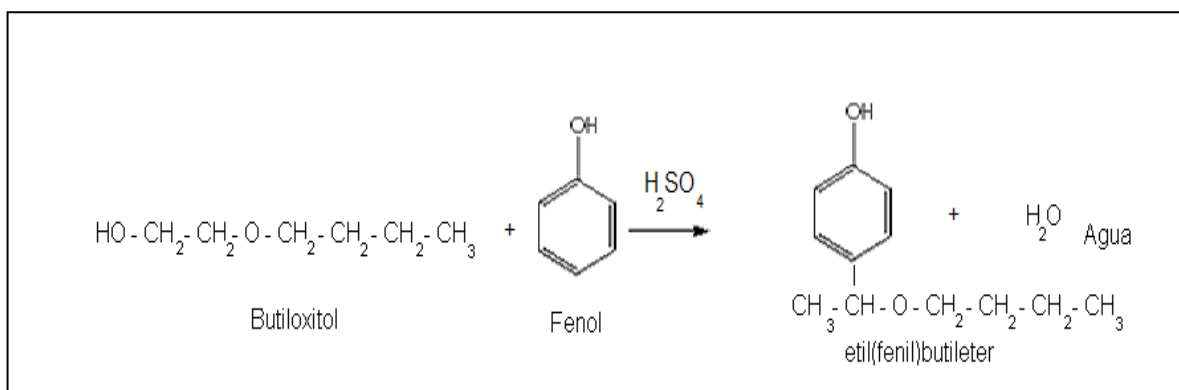


Figura 4.1. Alquilación del fenol con Butiloxitol

Cuando se comenzó a experimentar con el heptanol usando las nuevas proporciones y bajo condiciones similares de temperatura, se obtuvo un rendimiento muy bajo de la reacción, es decir que casi no hubo producto alquilado; sin embargo se procedió a la realización de la resina con esta materia prima obtenida y los resultados fueron muy malos ya que no se logró obtener una resina sino la formación de un sólido marrón oscuro (debido a la reacción del

fenol libre y el formaldehído); en vista de este resultado se decidió realizar nuevamente la reacción. (Gallego, 1998)

En esta ocasión se procedió de igual manera pero al final de la alquilación se hizo un lavado con hidróxido de sodio al 5% para así eliminar el fenol que no había reaccionado; luego se intentó realizar la síntesis de la resina sin obtener éxito debido a la formación del sólido. Por esta razón se cambia nuevamente el alcohol que se quiere hacer reaccionar con el fenol, esta vez se utiliza hexilenglicol.

En la figura 4.2 se observa la reacción del fenol con el heptanol.

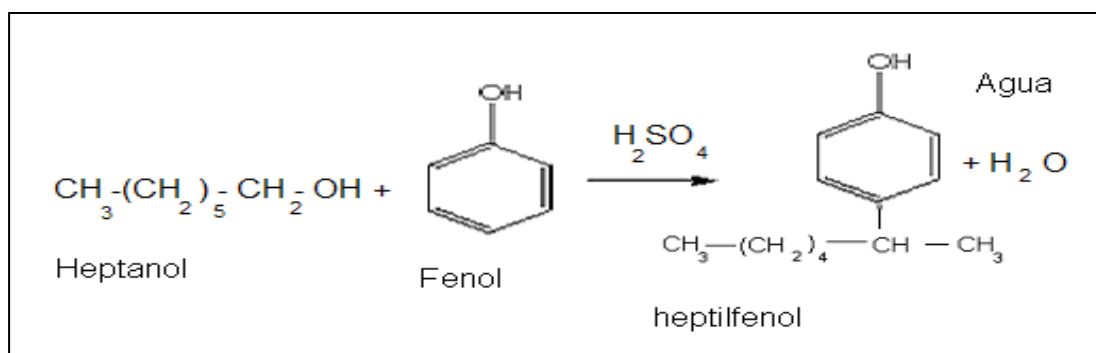


Figura 4.2. Reacción de alquilación del fenol con heptanol

Para esta reacción se mantuvieron las proporciones de 1:4 fenol-hexilenglicol y una temperatura de 100 °C por 4 horas, y se obtuvo un rendimiento promedio de $(59,5 \pm 0,1) \%$ en la reacción de alquilación; este rendimiento se midió con la cantidad de agua producida. Luego con este producto obtenido se procedió a la realización de la resina de la siguiente manera.

Al producto alquilado, también llamado fenol alquilado o materia prima se le agrega hidróxido de sodio al 50% hasta alcanzar un pH básico que oscilaba entre 11 y 12, y formaldehído con una razón molar alta para favorecer la obtención de un resol. El resultado de esta reacción fue la obtención de una resina de color vino tinto y poca presencia aparente de unas partículas sólidas muy finas.

En la figura 4.3 se muestra la reacción del hexilenglicol con el fenol

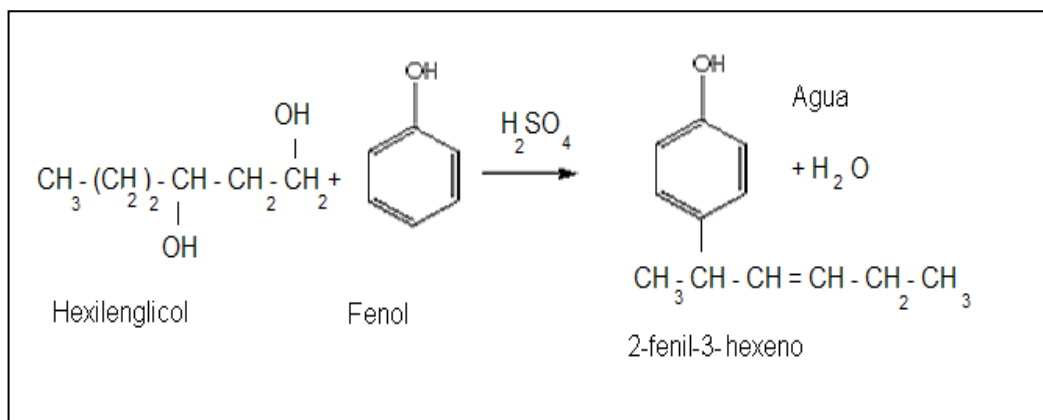


Figura 4.3. Reacción de alquilación del fenol con hexilenglicol

4.4 Elucidación de los Compuestos Orgánicos Obtenidos

En la elucidación del fenol alquilado y la resina fenólica, se emplearon las siguientes técnicas espectroscópicas: IR, RMN ^1H y RMN ^{13}C . Siendo las asignaciones correspondientes a cada espectro, las que se exponen en la tabla 4.3 y 4.4

En la tabla 4.3 se muestra los datos espectroscópicos de la Resonancia Magnética Nuclear de Protones y Carbono 13 y del espectro infrarrojo del producto alquilado.

**Tabla 4.3 Datos espectroscópicos del fenol alquilado**

Espectroscopia	Banda	Asignación
RMN ^1H	1,07-1,40	CH-CH ₂ -CH
	1,64-1,76	$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH-CH}_3 \end{array}$
	3,43-3,61	Hexilenglicol
	4,16-4,19	Fenol
	4,62-4,75	CH ₃ -CH=CH-R
	5,23-5,26	CH ₃ -CH=CH-R
RMN ^{13}C	17,11-26,96	Carbono primario
	27,48-30,98	Carbono secundario
	115,03-137,87	Aromático y alqueno
TF-IR	3368,91	Alcohol
	2933,64-2958,59	Elongación Csp ³ -H (simétrica y asimétrica)
	693,01-978,08	Flexión de los protones en los grupos CH ₂ de la cadena alquílica
	1071,45-1241,84	Aromático <i>p</i> -disustituido

(Wade, 2004 y Morrison, 1998)

El análisis de estos resultados permitieron verificar la presencia del 2-fenil-3-hexeno, lo cual indica que realmente si ocurrió la alquilación deseada del fenol, esta molécula tiene mucha similitud con la molécula que se está usando actualmente en la empresa Cayogua para la fabricación de la resina fenólica. La cual tiene una cadena alquílica de seis carbonos con un doble enlace unida a un anillo aromático sustituido que este caso es el fenol, si se compara con el nonilfenol la diferencia sería que este último tiene una cadena de nueve carbonos y no posee un doble enlace en su rama principal como el 2-fenil-3-hexeno.

En la figura 4.4 se muestra la estructura de una molécula de 2-fenil-3-hexeno.

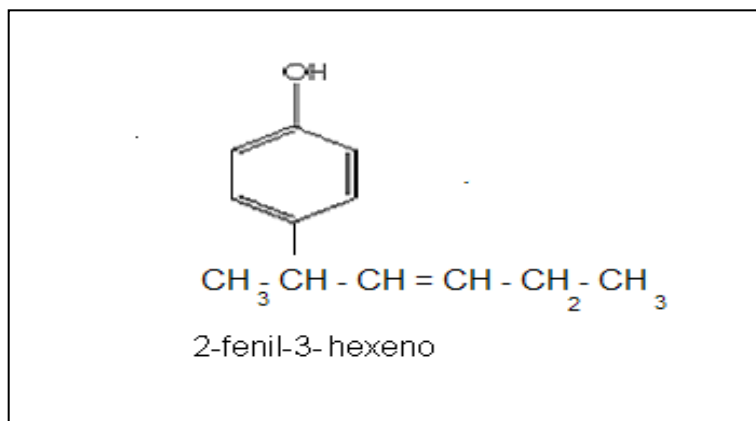


Figura 4.4 Molécula de 2-fenil-3-hexeno

A continuación en la figura 4.5 se observa el espectro de resonancia magnética nuclear de protones, en el se muestran las señales producidas por la presencia de los protones unidos a los carbonos secundarios y terciarios de la cadena alquílica, el protón unido al carbono del doble enlace; además se observo la presencia de trazas de fenol y hexilenglicol que no reaccionaron.

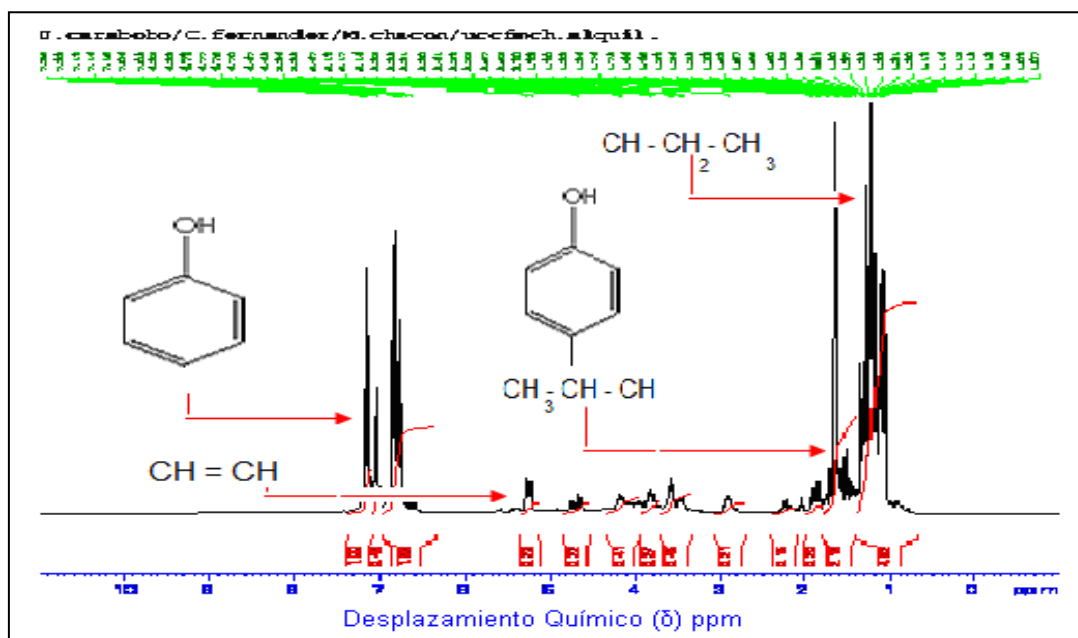


Figura 4.5. Espectro de Resonancia Magnética de Protones del Fenol Alquilado.

En la figura 4.6 se muestra el espectro de resonancia magnética molecular de carbono 13 del alquil fenol, donde se pueden observar las señales correspondientes a los carbonos del fenol, a los que poseen doble enlace y los carbonos primarios y secundarios de la cadena alquímica.

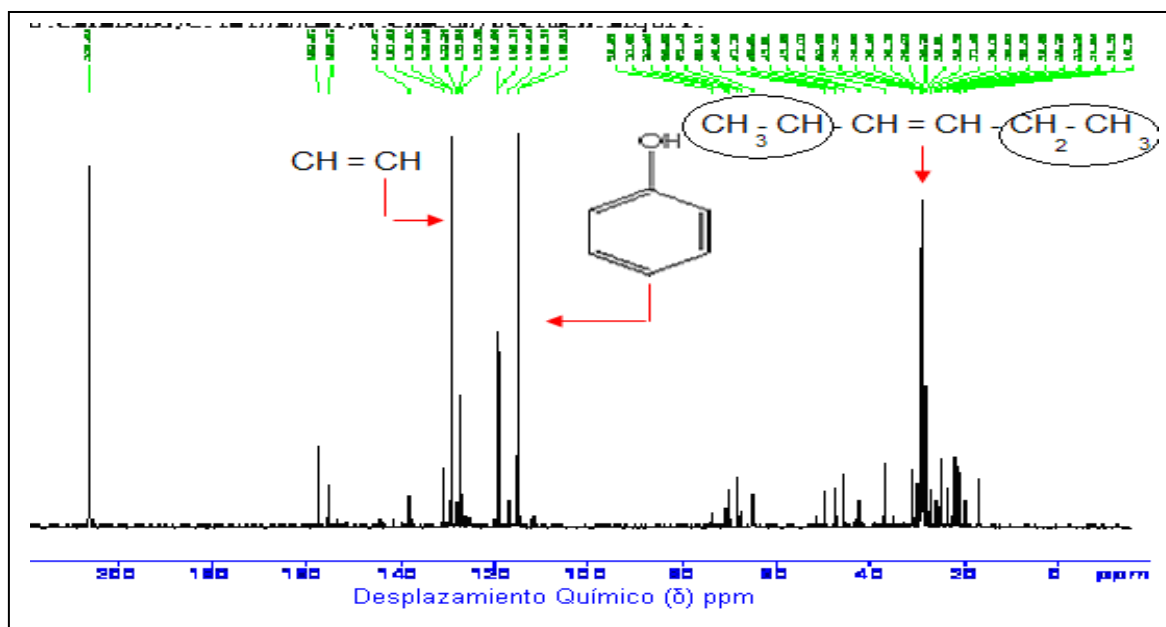


Figura 4.6. Espectro de Resonancia Magnética de Carbono 13 del Fenol Alquilado

En la figura 4.7 se ilustra el espectro infrarrojo del fenol alquilado donde se ve claramente la banda ancha perteneciente al OH, las bandas atribuidas al estiramiento o elongación asimétrica y simétrica de los grupos CH₂ y CH.

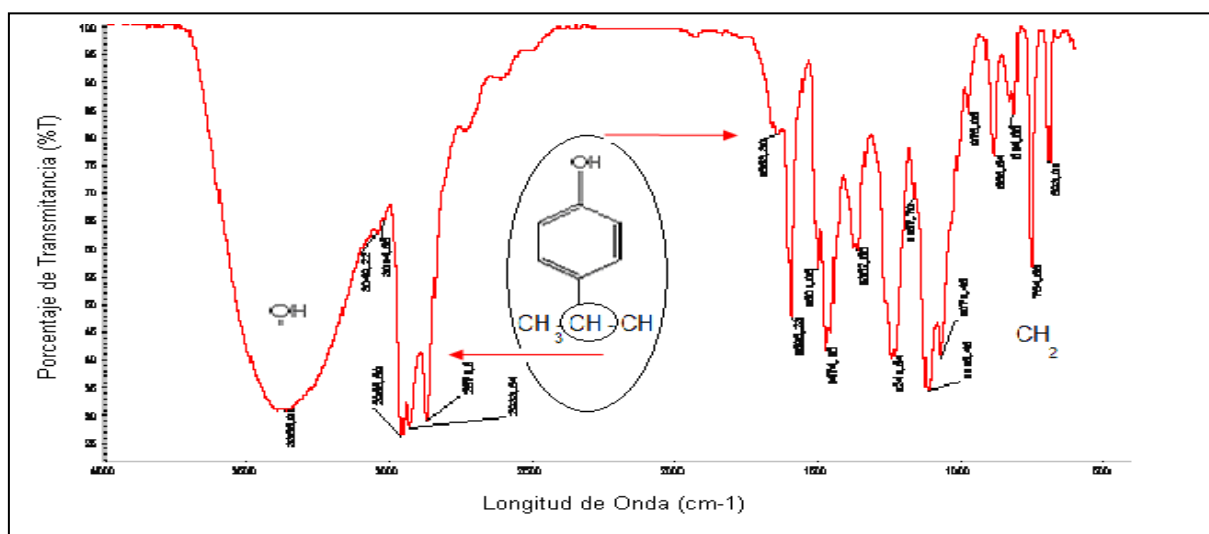


Figura 4.7. Espectro Infrarrojo del Fenol Alquilado



En la tabla 4.4 se observa el análisis de la Resonancia Magnética Nuclear de Protones y de Carbono 13, así como también el análisis de el espectro infrarrojo de la resina fenólica.

Tabla 4.4 Datos espectroscópicos de la resina fenólica

Espectroscopia	Banda	Asignación
RMN ^1H	0,85-0,95	$\text{CH}_3\text{-R}$
	1,28-1,52	$\text{R-CH}_2\text{-R'}$
	3,38-3,95	Hexilenglicol
	6,71-7,16	Aromático
RMN ^{13}C	13,27-34,55	Alcano
	114,30-129,49	Aromático y alqueno
	155,34-157,43	Aromático
	205,54	Hexilenglicol
TF-IR	3368,28	Alcohol
	2872,10-2971,09	Elongación $\text{Csp}^3\text{-H}$ (simétrica y asimétrica)
	692,21-830,57	Flexión de los protones en los grupos CH_2 de la cadena alquílica
	1040,28-1235,79	Aromático <i>p</i> -disustituido

(Wade, 2004 y Morrison,1998)

El estudio de estos resultados confirmó la presencia del polímetro que se conoce como resina fenólica de tipo resol. También se observó la presencia de trazas de hexilenglicol y fenol. En la figura 4.8 se muestra un ejemplo de la estructura de las moléculas polimerizadas de la resina fenólica.

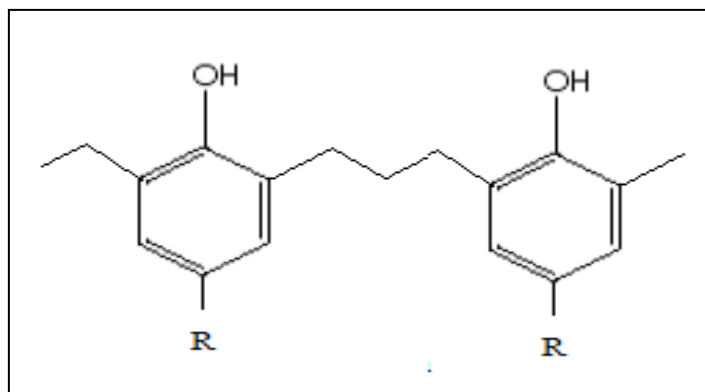


Figura 4.8 Resina Fenólica

En la figura 4.9 se puede ver el espectro de resonancia magnética de protones de la resina dispersante, donde se notan las señales asociadas a los protones de los carbonos primario y secundario de la cadena alquílica y de la unión de la polimerización, los protones del anillo aromático y los asociados a las trazas de hexilenglicol.

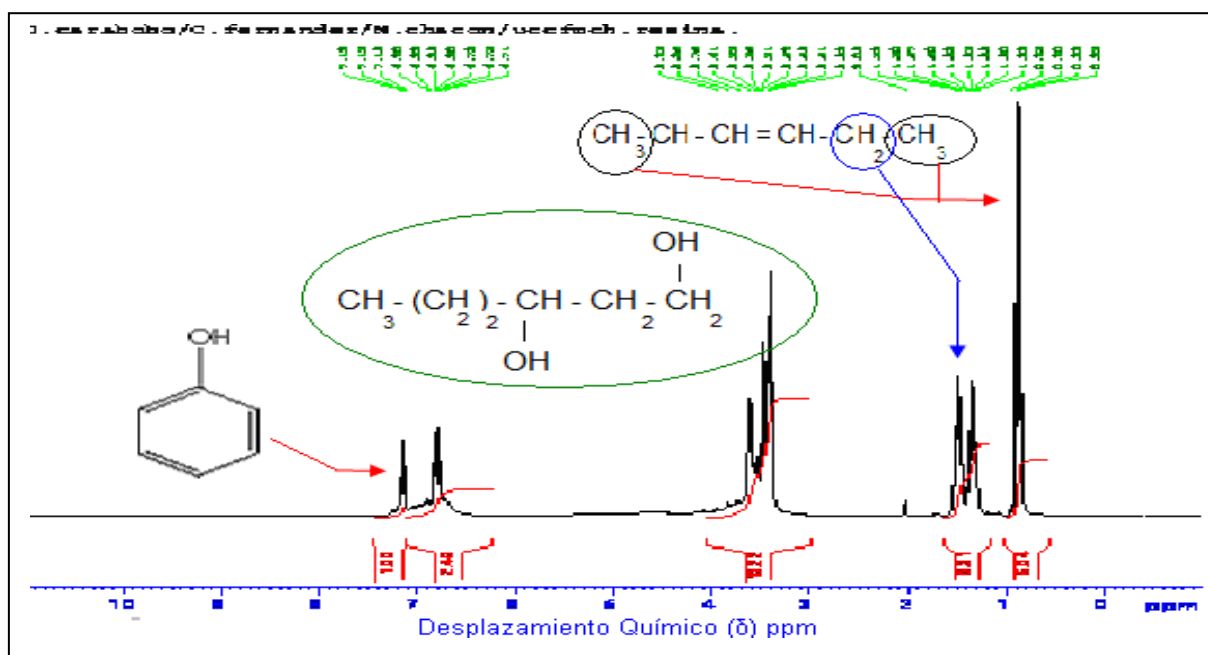


Figura 4.9. Espectro de Resonancia Magnética de Protones de la Resina Fenólica.

En la figura 4.10 se observan en el espectro de resonancia magnética molecular de carbono 13 las señales asociadas a los carbonos del anillo, al alqueno y a las trazas del hexilenglicol.

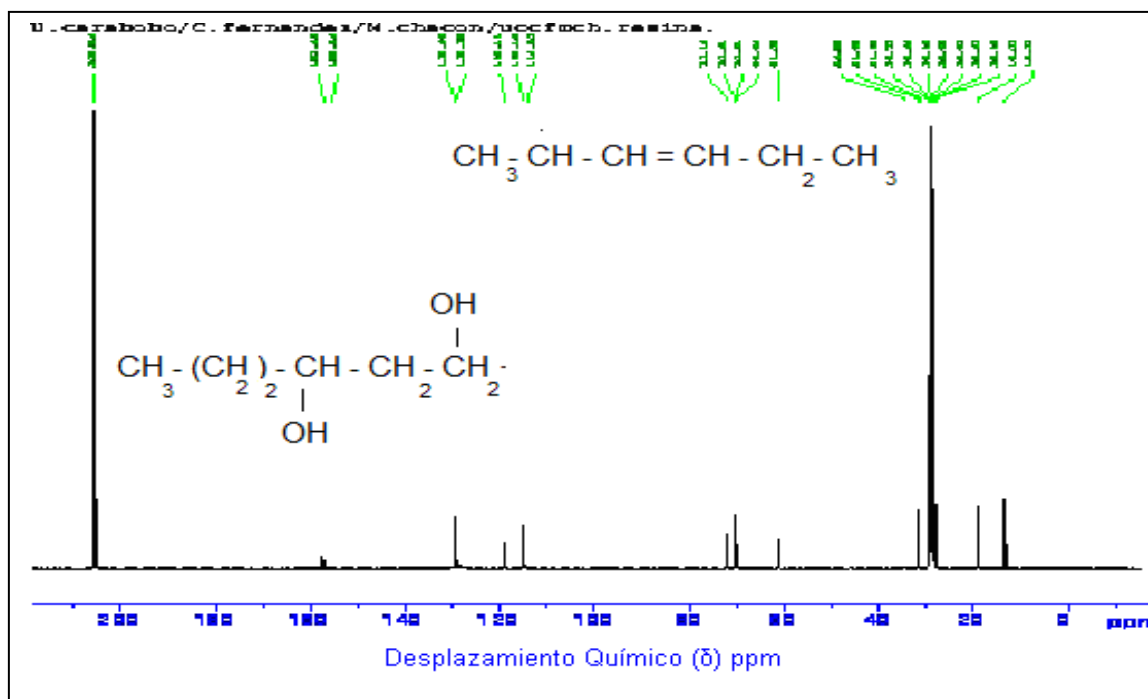


Figura 4.10. Espectro de Resonancia Magnética de Carbono 13 de la Resina Fenólica.

En la figura 4.11 se muestra el espectro infrarrojo de la resina fenólica donde se ve claramente la banda del grupo funcional OH y las bandas de elongación simétricas y asimétricas de los carbonos primarios y secundarios.

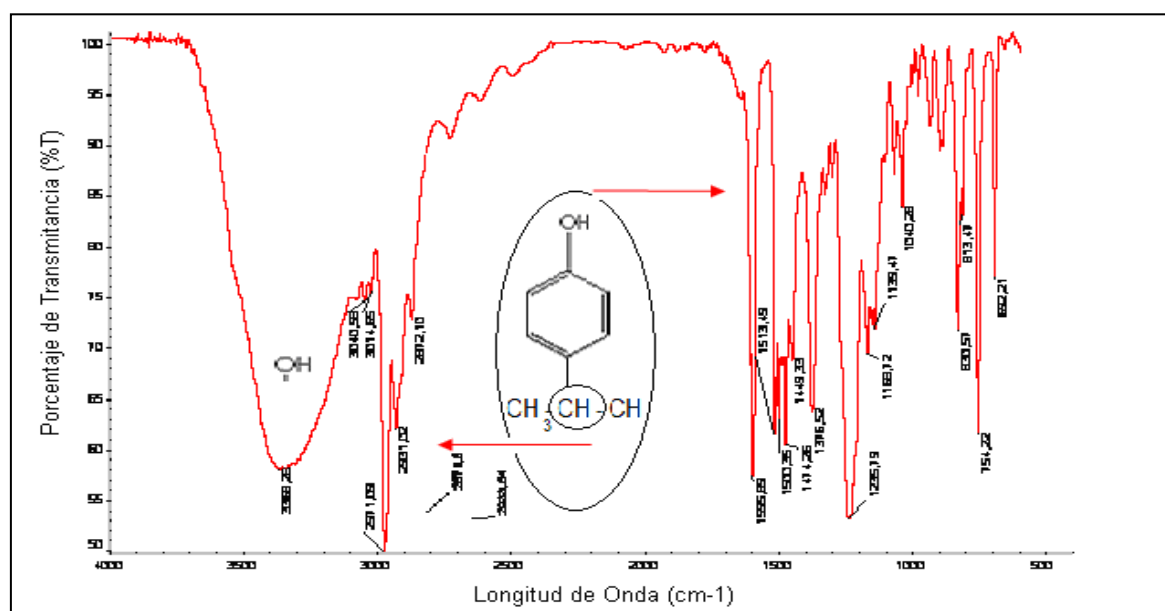


Figura 4.11. Espectro Infrarrojo de la Resina Fenólica.

4.5 Determinación de las Propiedades Físico-Químicas de la Resina Fenólica y del 2-fenil-3-hexeno

Con la finalidad de conocer las características físicas y químicas de los compuestos formulados se realizaron una serie de pruebas comenzando por la determinación del peso molecular del 2-fenil-3-hexeno y de la resina fenólica; para esto se empleó la espectrometría de masa. En la figura 4.12 se pueden observar 3 señales importantes asociadas al peso molecular del fenol alquilado, una correspondiente al pico 94 la cual pertenece al fenol y las otras son las correspondientes al pico 176 las cuales conciernen al 2-fenil-3-hexeno, estos dos picos de igual peso molecular indican que existe el producto alquilado unido de dos maneras diferentes, es decir que se obtuvieron dos isómeros.

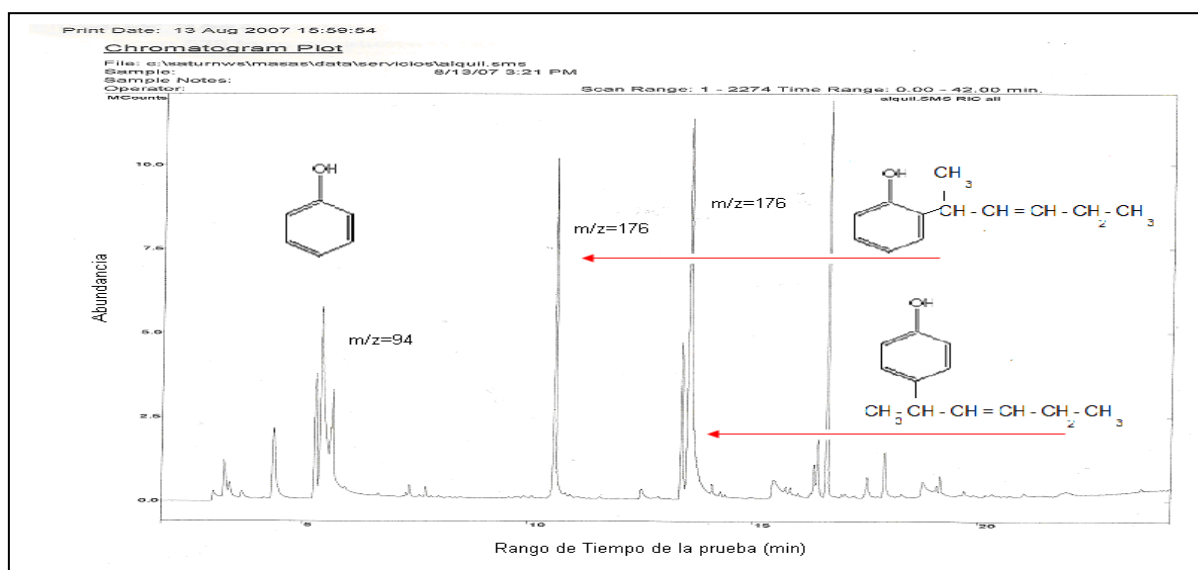


Figura 4.12. Espectrometría de Masa del 2-fenil-3-hexeno

En la figura 4.13 aparece el espectro de masa realizado a la resina fenólica donde hay 4 señales importantes, una es asociada al fenol, la otra muestra la presencia de hexilenglicol y por último las dos que indican que si hubo polimerización y muestra el peso molecular de la molécula repetitiva.

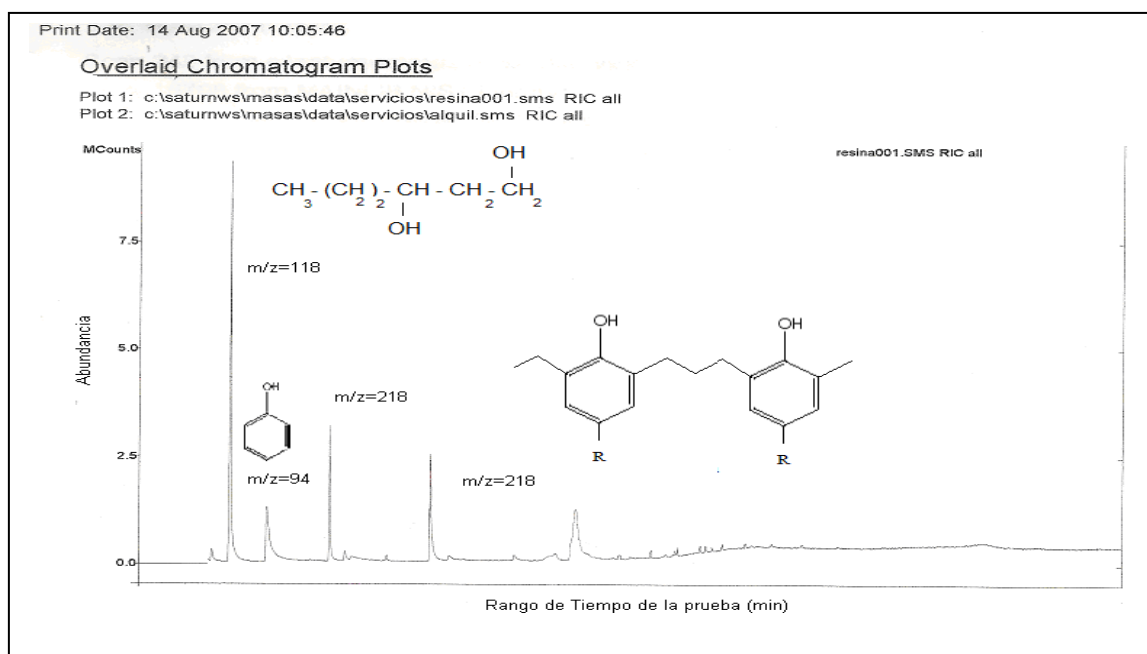


Figura 4.13. Espectrometría de Masa de la resina fenólica

Posteriormente se realizó la prueba de solubilidad la cual permitiría determinar la afinidad del fenol alquilado y la resina fenólica en diversos solventes. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 4.5 Solubilidad del fenol alquilado y la resina fenólica

Solvente	Solubilidad del fenol alquilado	Solubilidad de la resina fenólica
Agua	Insoluble	Parcialmente soluble
Acetona	Soluble	Soluble
n-heptano	Insoluble	Insoluble
Kerosén	Parcialmente soluble	Insoluble
Butiloxitol	Soluble	Soluble
Gasoil	Soluble	Insoluble
Disolin	Parcialmente soluble	Insoluble
Tolueno	Parcialmente Soluble	Insoluble
Metanol	Soluble	Soluble
Hexilenglicol	Soluble	Soluble
Benceno	Parcialmente soluble	Insoluble



En la tabla 4.5 se observa que el 2-fenil-3-hexeno es soluble en acetona, butiloxitol, gasoil, metanol y hexilenglicol esto se debe a que son moléculas semejantes al alquil fenol, es decir que todas poseen un grado de polaridad y además son compuestos orgánicos.

Cuando se disuelve un líquido, las unidades estructurales (moléculas) se separan unas de otras y el espacio entre ellas pasa a ser ocupado por las moléculas de disolvente. El alquil fenol como es un compuesto polar es totalmente soluble en los componentes polares. (Wade, 2004).

Los puentes de hidrogeno entre las moléculas del fenol alquilado y las del solvente pueden reemplazarse fácilmente a los puentes de hidrógeno formados entre diferentes moléculas de alquil fenol y diferentes moléculas de solvente. (Morrison, 1998).

El agua es un compuesto polar pero a pesar de esto no disuelve el alquil, esto se debe a la cadena de hidrocarburo unida al anillo. El fenol alquilado también posee una parte apolar lo que lo hace parcialmente soluble en Kerosén, disolin, tolueno y benceno.

Por otro lado también se muestra en la tabla 4.5 que la resina es soluble en acetona, butiloxitol, metanol y hexilenglicol debido a que estos son compuestos polares y orgánicos, el agua es un compuesto polar pero poco semejante a la estructura de la resina por lo que la hace un diluyente parcial.

Debido a que la resina es un polímero formado por la unión de varias moléculas de alquilfenol se considera que la misma adquiere un comportamiento más polar por lo que se hace insoluble en los hidrocarburos.

Otra de las características físicas evaluadas fue la cantidad de sólidos totales presentes en el fenol alquilado y la resina fenólica, cuyos resultados se muestran en la tabla 4.6 Al realizar una comparación de los porcentajes de sólidos totales



presentes en la resina fenólica sintetizada y la resina que actualmente se hace en la empresa se encontró que son muy similares.

La información entregada por la empresa indica que la resina fabricada por ellos tiene un porcentaje de $(17 - 18) \%$ de sólidos totales, por otra parte los resultados de sólidos totales de la nueva resina indican en promedio $(21,2 \pm 0,1) \%$ esta ligera diferencia fue considerada como aceptable dentro de los parámetros exigidos por Cayogua.

Tabla 4.6: Sólidos totales presentes en la resina fenólica.

Muestra de Resina	Porcentaje de sólidos totales
1	20,2
2	22,9
3	20,4

Para hallar la gravedad específica se empleó el procedimiento I-005-01-04 de la empresa Cayogua el cual tiene como referencia la norma Covenin 1143-88. Los resultados obtenidos fueron los siguientes; $(1,00 \pm 0,02)$ para el 2-fenil-3-hexeno y $(1,02 \pm 0,02)$ para la resina fenólica, ambos resultados fueron tomados a 29°C .

La caracterización de ambas muestras se realizaron para ser comparadas con los resultados estándares (15-25% de sólidos totales; datos suministrados por la empresa) que maneja internamente la empresa y así de este modo poder concluir que la nueva materia prima y el producto final que en este caso es la resina fenólica cumplen con las exigencias de calidad de la empresa y en esta ocasión ambos resultados entran en el rango exigido por Cayogua.

El punto de ebullición del 2-fenil-3-hexeno es de $(205,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ y de la resina es $(300,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. La diferencia en el punto de ebullición se debe al aumento del tamaño de la molécula debido a la polimerización. (Morrison, 1998).



4.6 Evaluación de la Actividad Dispersante de la Resina Fenólica y Comparación del Efecto dispersante con las Resinas de Nonilfenol

Para la evaluación de la actividad dispersante de las resinas fenólicas se empleó el ensayo de dispersión de asfaltenos de la empresa Cayogua C.A. donde se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 4.7. Donde las resinas DIS-170 y DIS-199 son las elaboradas y distribuidas actualmente por la empresa, estas están hechas utilizando nonilfenol como materia prima. La resina DIS-MM fue la elaborada partiendo del 2-fenil-3-hexeno.

Tabla 4.7. Porcentaje de dispersión de las resinas fenólicas

Dispersante	Concentración (μL)	Porcentaje de Dispersión
DIS-170	100	80%
DIS-170	200	73%
DIS-199	100	33%
DIS-199	200	60%
DIS-MM	100	89%
DIS-MM	200	100%

Como se observa en la figura 4.14 el porcentaje de dispersión del DIS-MM a una concentración de 100 μL fue mayor en un 9 % que el del DIS-170, la diferencia no es muy notoria, sin embargo la nueva resina posee un mejor efecto dispersante. Si se compara con el DIS-199 a la misma concentración se observa una diferencia de 56% la cual es muy significativa, esto se debe a la presencia del doble enlace presente en la resina DIS-MM.

A una concentración de 200 μL también se observa una diferencia bastante significativa entre los dispersantes DIS-MM y DIS-199, y la diferencia del porcentaje de dispersión entre el DIS-MM y el DIS-170 aumento considerablemente, lo que indica que a mayor concentración el dispersante hecho a base del 2-fenil-3-hexeno es más eficiente que los realizados actualmente en la empresa.

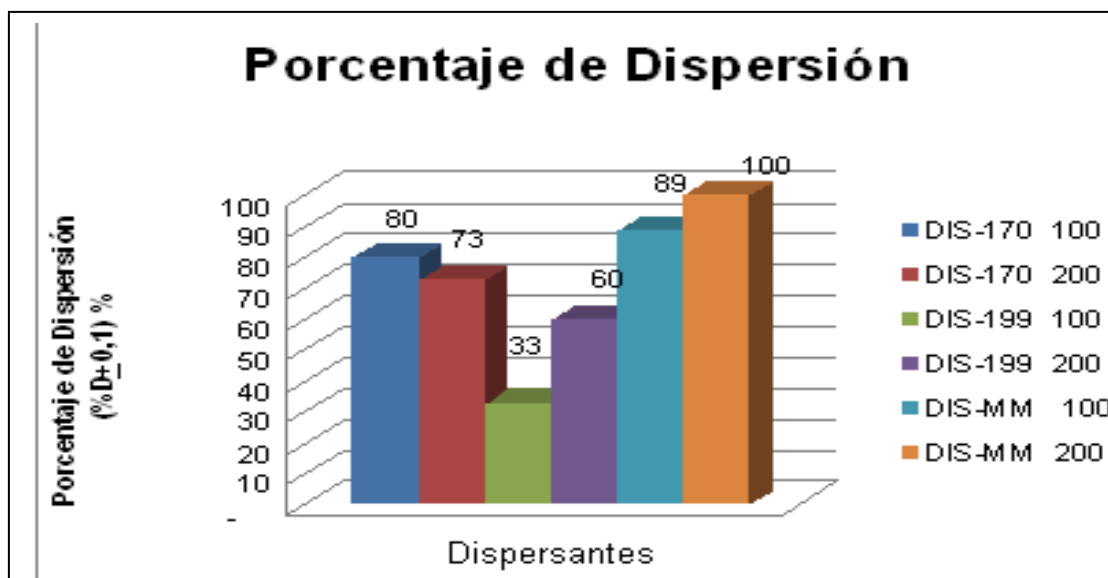


Figura 4.14 Porcentaje de Dispersión

4.7 Estimación de los Costos de Producción del Alquilfenol y Comparación con los Gastos de Nacionalización del Nonilfenol

A través de este análisis se obtiene el costo que incurre la alquilación del fenol en la planta, y a su vez se hace la comparación con los gastos de importación y nacionalización del nonilfenol, para determinar si es factible la producción nacional.

Para dar inicio a este estudio, se realizó una evaluación de la inversión necesaria para la alquilación, para así poder calcular los costos de producción. A continuación se muestra una breve explicación de los mismos. La tasa de inflación anual fue tomada al 13%, debido a que esta es la que refleja el Banco Central de Venezuela.

4.7.1 Se conoce como ***inversión*** el dinero requerido para financiar la construcción, la puesta en operación y la estabilización de cualquier actividad productiva.

Componentes de la Inversión

4.7.1.1 ***Capital Fijo***: Es el dinero necesario para el acondicionamiento de la actividad productiva, desde conceptualización de ideas hasta gastos de



arranque y puesta en marcha de sistemas. Incluye elementos tangibles intangibles.

a) Costos de Equipos Principales: Se consideran equipos principales los necesarios para realizar la actividad productiva.

Los equipos principales para la alquilación del fenol son: un reactor con accesorios de acero inoxidable, de ocho bocas, acoplado a un condensador, a un motor con caja reductora y a una torre de rectificación; y un agitador industrial para resinas. En la tabla 4.8 se muestran los costos asociados a los equipos principales.

En la tabla 4.8 se muestran los precios de los equipos necesarios para la producción del 2-fenil-3-hexeno.

Tabla 4.8 Costos de Equipos Principales

Nombre del equipo	Precio (Bs.)	Precio (USD)
Reactor	799.999.950,00	372.093,00
Agitador	10.535.000,00	4.900,00
Total Equipos Principales	810.534.950,00	376.993,00

Actualmente la empresa cuenta con estos equipos, por lo que no es necesario adquirirlos, pero es necesario tener en cuenta estos precios para los cálculos posteriores.

b) Costo de Equipos Eléctricos: Es el gasto asociado a la adquisición y montaje de sistemas eléctricos del proceso. Se estima entre el 10 y el 15% del costo de los equipos, en esta caso en particular se estimo al 10% del costo de los equipos principales.

c) Costos de Estudios y Proyectos: Se estima como el 355 del costo de los equipos, en este estudio se tomo como el 10% del costo de los equipos



debido a que esta es aproximadamente la cifra que maneja la empresa para esta partida.

d) Costo de Supervisión y entrenamiento: Se estima entre el 2 y 7% del costo de los equipos, aquí se utiliza el 2% del costo de los equipos.

e) Costo de Arranque, Pruebas y Contingencias: Es la previsión que se debe tener por problemas potenciales que pueden generarse durante el inicio de las operaciones productivas. Se estima entre el 8 y el 10% de la sumatoria de los gastos anteriores. Se tomo el 8% del costo de la sumatoria de los gastos que están contenidos en el capital fijo.

En la tabla 4.9 se muestra el resumen de los costos asociados al capital fijo.

Tabla 4.9 Capital Fijo

Descripción	Costo (USD)	Porcentaje
Costos de Equipos Principales	376.993,00	79%
Costo de Equipos Eléctricos	37.699,30	8%
Costos de Estudios y Proyectos	37.699,30	4%
Costo de Supervisión y entrenamiento	7.539,86	2%
Subtotal	441.081,81	
Costo de Arranque, Pruebas y Contingencias	35.286,54	7%
Total Capital Fijo	476.368,35	

4.7.1.2 Capital de Trabajo: Es el dinero necesario para iniciar las operaciones de producción y/o cumplir con los compromisos establecidos por la empresa.



a) **Costo de Inventario de Materias Primas:** Reserva de dinero que se debe tener para asegurar la adquisición de los insumos para la producción. El tiempo tradicional de reserva es de un mes.

b) **Costo Inventario de Repuestos:** Disponibilidad de piezas o elementos que aseguren la continuidad operativa del proceso productivo. Se estima entre el 10 y el 15% del costo de los equipos.

c) **Costo por salarios:** Reserva de dinero para gastos de personal. Se estima como 2 meses de salario.

d) **Efectivo en Caja:** Reserva de dinero para imprevistos. Se estima como dos meses de venta, como aquí el producto no se va a vender porque es un producto interno que va a servir como materia prima para la fabricación de la resina fenólica, se toma como dos meses de materia prima.

A continuación en la tabla 4.10 se muestra el resumen de los costos asociados al capital de trabajo.

Tabla 4.10 Capital de Trabajo

Descripción	Costo (USD)	Porcentaje
Costo de Inventario de Materias Primas	79.776,14	39%
Costo Inventario de Repuestos	37.699,30	18%
Costo por salarios	9.080,00	4%
Efectivo en Caja	79.776,14	39%
Total de Capital de Trabajo	206.331,58	

En la tabla 4.11 se muestra la inversión necesaria para la producción de la alquilación.

**Tabla 4.11 Inversión**

Descripción	Costo (USD)	Porcentaje
Capital fijo	476.368,35	70%
Capital de trabajo	206.331,58	30%
Inversión Total	682.699,93	

4.7.2 Costos de Producción: Son los costos asociados al proceso productivo.

Componentes Costos de Producción

4.7.2.1 Costos de Manufactura: Costos involucrados en la operación de la planta.

A.- **Costos Directos:** Son los que están directamente relacionados con la línea de producción.

a) **Materia Prima:** Elementos que conforman el producto final. Costo variable. Se maneja por alícuota y aplica inflación. En la tabla 4.12 se observan las materias primas, su costo y las cantidades anuales requeridas para la síntesis del 2-fenil-3hexeno.

Tabla 4.12 Costos de Materia Prima

Materia Prima	Requerimiento Anual (Ton)	USD/Ton	Costo (USD)
Fenol	126	650	81.900
Hexilenglicol	198	750	148.500
Ácido Sulfúrico	7	350	2.450
Aceite de Calentamiento	1	5000	5.000
Total Materia Prima			237.850



b) Servicios Industriales: Elementos que ayudan a conformar producto final, pero no se introducen a línea directa de producción. Costo variable. Se manejan por alícuotas y aplica inflación.

c) Operadores de Planta: Beneficio salarial de operadores que laboren directamente en la línea de producción. Costo fijo y aplica inflación.

Tabla 4.13. Cálculo de sueldos y salarios

Descripción	HH/mes	\$/mes	Cantidad	Mano de Obra
Gerente de Planta	40	1.000,00	1	1.000
TSU Procesos Qímicos	40	600,00	1	600
Operario	160	400,00	3	1.200
Instrumentista	160	470,00	1	470
Electricista	80	470,00	1	470
Mecánico	80	400,00	1	400
Almacenista	80	400,00	1	400
Total mano de obra				4.540

d) Materiales y Mantenimiento: Gasto por mantenimiento preventivo y correctivo, incluye materiales y mano de obra. Costo fijo y aplica inflación. Se estima el 3% del capital fijo ya que es un proceso simple.

e) Laboratorio: Gastos por análisis de muestras para control rutinario de operaciones y/o calidad de producción. Costo fijo y aplica inflación. Se estimo como el 10% de los sueldos y salarios.

En la tabla 4.14 se muestra el resumen de los costos directos de producción.



Tabla 4.14 Costos Directos de Producción

Descripción	Costo (USD)	Porcentaje
Materia Prima	237.850	76%
Servicios Industriales	1.00	0%
Operadores de Planta	54.480	17%
Materiales y Mantenimiento	15.512,51	5%
Laboratorio	5.448	2%
Total Costos Directos	314.291,51	

B.- Costos Indirectos: Costos relacionados indirectamente con línea de producción. Independiente al tamaño de producción. (Costos fijos).

a) Seguro: Protección de activos, normalmente tarifado (dependiendo de la naturaleza del proceso). Aplica inflación. Se estima como el 1% del capital fijo.

b) Seguridad y Protección, Servicios Médicos, Mantenimiento General y Gastos Otros: Restantes de gastos involucrados en el proceso de producción. Aplica inflación. Se estima como el 50 % del costo de material y mantenimiento.

c) Depreciación: Disminución del valor de los equipos debido al uso o desuso de los mismo. La tabla 4.15 contiene la cuota de depreciación de los equipos.



Tabla 4.15 Depreciación

Descripción	Costo (USD)	Vida Útil (años)	Cuota de Depreciación
Reactor	372.093,00	20	18.604,65
Agitador	4.900,00	10	490,00
Tuberías	37.699,30	5	7.539,86
Equipos Eléctricos	37.699,30	10	3.769,93
Total de Depreciación			30.405,44

- d) **Deuda:** Obligación monetaria al solicitar un préstamo a un organismo de financiamiento externo. Cumplimiento de obligación se denomina cuota de amortización, cuyo monto y frecuencia se acuerda entre prestamista y prestatario. En la tabla 4.16 se observa el cálculo de la deuda en un plazo de 10 años.

Tabla 4.16 Cálculo de la deuda

Año	Saldo Inicial (USD) (1)	N (Años) (2)	I (%) (3)	Cuota de Amortización (USD/año) (4)	Interés (USD) (5)=(3)*(1)	Capital Amortizado (USD) (6)=(4)-(5)	Saldo Final (USD) (7)=(1)-(6)
1	900.000	10	7%	128.140	63.000	65.140	834.860
2	834.860	9	7%	128.140	58.440	69.700	765.161
3	765.161	8	7%	128.140	53.561	74.579	690.582
4	690.582	7	7%	128.140	48.341	79.799	610.783
5	610.783	6	7%	128.140	42.755	85.385	525.398
6	525.398	5	7%	128.140	36.778	91.362	434.036
7	434.036	4	7%	128.140	30.383	97.757	336.279
8	336.279	3	7%	128.140	23.540	104.600	231.639
9	231.679	2	7%	128.140	16.218	11.922	119.757
10	119.757	1	7%	128.140	8.383	119.757	0



En la tabla 4.17 se encuentra el resumen de los costos indirectos de producción.

Tabla 4.17 Costos Indirectos

Descripción	Costo (USD)	Porcentaje
Seguro	5.170,84	3%
Seguridad y Protección	7.756,25	5%
Depreciación	30.405,44	18%
Deuda	128.140,00	75%
Total Costos Indirectos	171.472,28	

Los costos asociados a la producción del 2-fenil-3hexeno están reflejados en la tabla 4.18 la cual se encuentra a continuación.

Tabla 4.18 Costos de Producción

Descripción	Costo (USD)	Porcentaje
Costos Directos	314.291,51	65%
Costos Indirectos	171.472,28	35%
Total Costos de Producción	485.762,79	

4.7.3 Costos de Importación y nacionalización del Nonilfenol

En las tablas 4.19 y 4.20 se muestran los costos asociados a la importación y nacionalización del nonilfenol, estos datos fueron suministrados por la empresa Cayogua C.A.

**Tabla 4.19 Costos de importación del Nonilfenol**

Descripción	Valores (USD)
Precio de un tambor de 69 Kg (USD)	396
Requerimiento anual (Ton)	330
Cantidad de tambores (tamb/año)	834
Costo de materia prima (USD)	1.400
Flete de Houston a Pto. Cabello (USD/tamb)	700
Flete anual (USD/año)	583.800
Total costos de importación	585.200

Tabla 4.20 Costos de Nacionalización del Nonilfenol

Descripción	Valores
Arancel 5% costo de materia prima	29.260
Tasa aduanal 1% costo de materia prima	5.852
IVA 9% del costo materia prima	52.668
Impuesto municipal 0,12% costo materia prima	70.224
Manejo de almacén	302
Almacenamiento	2.114
Agente aduanal 1% costo materia prima	5.852
Total Nacionalización	166.272

En la tabla 4.21 está el resumen de los costos involucrados en la compra, importación y nacionalización del nonilfenol.

**Tabla 4.21 Costos Asociados a la importación y nacionalización del nonilfenol**

Descripción	Costos (USD)
Importación	585.200
Nacionalización	166.272
Transporte 6 % costo materia prima	35.112
Total de costos asociados al nonilfenol	786.584

Para calcular la rentabilidad económica de sustituir la importación del nonilfenol por la producción del 2-fenil-3-hexeno se aplicó la técnica de aplicación de los modelos valor actual y equivalente anual en proyecto con solo costo; es evidente que en un proyecto que tiene asociado solamente costos no se puede calcular la tasa interna de retorno, ya que esta se define como el beneficio neto anual (ingresos-costos) en relación con la inversión de capital. (Giugni, 2005)

Cuando se trata de costos únicamente, el valor actual y el equivalente anual representan el costo total asociado con el proyecto, ya sea en el punto cero de la escala de tiempo o en forma de una serie anual uniforme respectivamente. (Giugni, 2005)

De acuerdo con esto, lo relevante en la selección es la rentabilidad del flujo extra, la cual se calcula a continuación en la tabla 4.22 para ocho años de estudio.

Tabla 4.22 Cálculo de la Rentabilidad a través del Flujo Extra

	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8
Importación del Nonilfenol	786.583	888.839	1.004.388	1.134.959	1.282.503	1.449.229	1.637.629	1.850.520
Producción del 2-fenil-3-hexeno	485.763	562.520	646.066	737.435	837.828	903.398	1.018.072	1.147.920
Flujo Extra	300.821	326.319	358.323	397.524	444.676	545.831	618.927	702.601
Valor Actual	23.140	25.101	27.563	30.579	34.206	41.987	47.610	54.046



El valor actual expresa la rentabilidad de un proyecto en forma de una cantidad de dinero en el presente, que es equivalente a los flujos extras a una determinada tasa mínima de rendimiento. Este se calcula según la ecuación 4.1

$$VA(i) = \sum^n Ft(1+i)^{-t} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

En la tabla 4.22 se muestra el resultado del valor actual a través de los años, lo que implica que el proyecto es rentable debido a que el valor actual es mayor a cero.

Si se comparan los costos de importación del nonilfenol (786.584 USD) con los costos asociados a la producción del 2-fenil-3-hexeno (485.763 USD) se observa la rentabilidad de abrir un nuevo mercado de producción nacional y eliminar la importación. Esto se debe a que la materia prima necesaria para la síntesis del 2-fenil-3-hexeno es netamente nacional. Por lo que el transporte se hace más económico, la producción nacional de este alquilfenol contribuye a la estabilización económica del país así como también genera fuentes de empleos directos e indirectos.



CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

1. La materia prima seleccionada para la alquilación del fenol fue el hexilenglicol, el cual proporcionó un rendimiento promedio de $(59,5 \pm 0,1) \%$.
2. La tecnología de obtención del fenol alquilado es la alquilación de Friedel-Crafts partiendo de dos alcoholes.
3. A nivel de laboratorio se obtuvo el compuesto 2-fenil-3-hexeno, el cual fue confirmado mediante técnicas de espectroscopia.
4. Partiendo del 2-fenil-3-hexeno se sintetizó a nivel de laboratorio el polímero dispersante de asfaltenos, mediante técnicas de espectroscopia se comprobó la polimerización del compuesto.
5. El grado de dispersión obtenido para una concentración de 100 μL fue de 89% y para la concentración de 200 μL fue de un 100%, permitiendo determinar que la resina fenólica hecha a base de 2-fenil-3-hexeno posee mayor efecto dispersante que las realizadas a base de nonilfenol.
6. La evaluación de la rentabilidad económica de la sustitución del nonilfenol por el 2-fenil-3-hexeno permite afirmar la factibilidad económica de sustituir la importación del nonilfenol por la producción del 2-fenil-3-hexeno.



5.2 Recomendaciones

1. Realizar alquilaciones del fenol partiendo de otros alcoholes con una cadena carbonada de mayor tamaño.
2. Utilizar en la síntesis de la alquilación del fenol una relación de 4:1 de hexilenglicol-fenol.
3. Estudiar posibles métodos de extracción del fenol libre para evitar reacción colateral con el formaldehído.



APÉNDICE A

CÁLCULOS TÍPICOS

En esta sección se presenta de forma ejemplificada los cálculos realizados para determinar cada una de las variables involucradas en la factibilidad técnico-económica de la sustitución del nonilfenol en la producción de un polímero dispersante de asfalto.

1. Cálculo del peso molecular de los reactivos y productos empleados en la síntesis

$$PM_{\text{compuesto}} = \sum P_{\text{atómico}} * n \quad (\text{I})$$

Donde:

$P_{\text{atómico}}$: peso atómico de cada elemento (g/mol)

n: número de moléculas (adim)

$PM_{\text{compuesto}}$: peso molecular del compuesto (g/mol)

- Cálculo del peso molecular del hexilenglicol

Elemento	Peso Atómico	n	Total
H	1	14	14
C	12	6	72
O	16	2	32
Peso molecular			118

2. Porcentaje de rendimiento de la síntesis del 2-fenil-3-hexeno

$$\%R_E = \frac{R_R}{R_t} * 100 \quad (\text{II})$$

Donde:

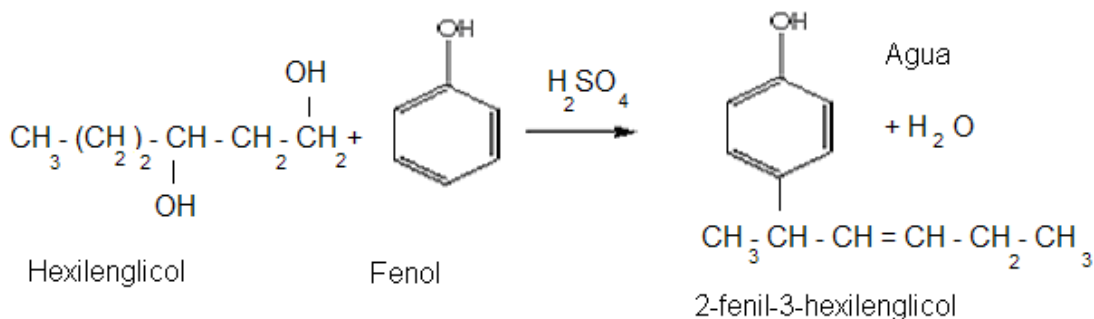
$\%R_E$: porcentaje de rendimiento experimental (%)

R_R : rendimiento real (g)

R_t : rendimiento teórico (g)



El rendimiento teórico se calculó tomando en cuenta la siguiente reacción:



$$R_t = m_{RL} * \frac{C_A}{PM_A} * \frac{C_C}{C_A} * \frac{PM_C}{C_C} \quad (III)$$

Donde:

m_{RL} : masa del reactivo limite (g)

C_A : coeficiente estequiométrico del fenol (Adim)

PM_A : peso molecular del fenol (g/gmol)

C_C : coeficiente estequiométrico del agua (Adim)

PM_C : peso molecular del agua (g/gmol)

Sustituyendo los valores en la ecuación (III) se obtiene:

$$\%R_t = 194,83g * \frac{1}{94g / gmol} * \frac{1}{1} * \frac{18g / gmol}{1} = 37,307872g$$

El error del rendimiento teórico viene dado como una función de derivadas parciales de la ecuación (III), resultando:

$$\Delta R_t = \left| \frac{\partial R_t}{\partial m_{RL}} \right| * \Delta m_{RL} + \left| \frac{\partial R_t}{\partial C_A} \right| * \overset{0}{\Delta C_A} + \left| \frac{\partial R_t}{\partial PM_A} \right| * \overset{0}{\Delta PM_A} + \left| \frac{\partial R_t}{\partial C_C} \right| * \overset{0}{\Delta C_C} + \left| \frac{\partial R_t}{\partial PM_C} \right| * \overset{0}{\Delta PM_C}$$



$$\Delta R_t = \frac{PM_C}{PM_A} * \Delta m_{RL} = \frac{18g/mol}{94g/mol} * (0,01)g = 0,002g$$

$$\%R_t = (37,31 \pm 0,02)g$$

Sustituyendo los valores en la ecuación (II) se obtiene:

$$\%R_E = \frac{28,81g}{37,31g} * 100\% = 77,2279\%$$

El error del rendimiento experimental viene dado como una función de derivadas parciales de la ecuación (II), resultando:

$$\Delta \%R_E = \left| \frac{\partial R_E}{\partial R_R} \right| * \Delta R_R + \left| \frac{\partial R_E}{\partial R_T} \right| * \Delta R_T$$

$$\Delta \%R_E = \frac{1}{R_T} * 100 * \Delta R_R + \frac{R_R}{R_T^2} * 100 * \Delta R_T$$

$$\Delta \%R_E = \frac{1}{37,31} * 100 * 0,02 + \frac{28,81}{(37,31)^2} * 100 * 0,01 = 0,074 = 0,1$$

$$\%R_E = (77,2 \pm 0,1)\%$$

Como esta síntesis se realizó dos veces para confirmar las condiciones, se halló el otro valor de $\%R_E = 41,81\%$ y se reporto un valor promedio que se calculó de la siguiente manera.

$$\overline{\%R_E} = \frac{x_1 + x_2}{2} \quad \text{(IV)}$$

Donde:

$\overline{\%R_E}$: promedio de rendimiento (%)

x_1, x_2 : valores del porcentaje de rendimiento experimental (%)

Sustituyendo los valores se tiene:



$$\overline{\%R_E} = \frac{77,2\% + 41,8\%}{2} = 59,5\%$$

$$\overline{\%R_E} = (59,5 \pm 0,1)\%$$

3. Porcentaje de sólidos totales presentes en la resina fenólica

$$\%ST = \frac{P_F}{P_I} * 100 \quad (V)$$

Donde:

%ST: porcentaje de sólidos totales (%)

P_F: peso final de la muestra (g)

P_I: peso inicial de la muestra (g)

El peso inicial de la muestra se calculó tomando en cuenta la siguiente ecuación:

$$P_I = P_{EI} - P_{EV} \quad (VI)$$

Donde:

P_{EI}: peso del envase con la muestra (g)

P_{EV}: peso del envase vacío (g)

El peso final de la muestra se calculó tomando en cuenta la siguiente ecuación:

$$P_F = P_{EII} - P_{EV} \quad (VII)$$

Donde:

P_{EII}: peso del envase con la muestra al final (g)

Sustituyendo los valores de la muestra 1 en la ecuación (VI) se obtiene:



$$P_I = 2,082g - 1,190g = 0,892g$$

$$P_I = (0,892 \pm 0,001)g$$

Sustituyendo los valores de la muestra 1 en la ecuación (VII) se obtiene:

$$P_F = 1,370g - 1,190g = 0,180g$$

$$P_F = (0,180 \pm 0,001)g$$

Sustituyendo los valores de la muestra 1 en la ecuación (V) se obtiene:

$$\%ST = \frac{0,180g}{0,892g} * 100\% = 20,179\%$$

El cálculo del error del porcentaje de sólidos totales se muestra a continuación:

$$\Delta \%ST = \left| \frac{\partial ST}{\partial P_F} \right| * \Delta P_F + \left| \frac{\partial ST}{\partial P_I} \right| * \Delta P_I$$

$$\Delta \%ST = \frac{1}{P_I} * 100 * \Delta P_F + \frac{P_F}{P_I^2} * 100 * \Delta P_I$$

$$\Delta \%ST = \frac{1}{0,892} * 100 * 0,001 + \frac{0,180}{(0,892)^2} * 100 * 0,001 = 0,1347 = 0,1$$

$$\%ST = (20,2 \pm 0,1)g$$

4. Densidad aproximada a utilizar para la determinación de la gravedad específica de la resina fenolica a 29 °C.

$$\rho_{Aprox.} = \frac{P_M}{V_C} \quad (VIII)$$

Donde:

$\rho_{Aprox.}$: densidad aproximada de la muestra (g/mL)

P_M : peso de la muestra (g)

V_C : volumen del cilindro graduado (mL)



El peso de la muestra se calculó tomando en cuenta la siguiente ecuación:

$$P_M = P_{CL} - P_{CV} \quad (IX)$$

Donde:

P_{CL} : peso del cilindro graduado lleno (g)

P_{CV} : peso del cilindro graduado vacío (g)

Sustituyendo los valores de la muestra en la ecuación (VII) se obtiene:

$$P_M = 74,72g - 55,45g = 19,27g$$

Sustituyendo los valores de la muestra en la ecuación (VI) se obtiene:

$$\rho_{Aprox.} = \frac{19,27g}{20mL} = 0,96g / mL$$

5. Gravedad específica de la resina fenolica.

$$g_e = D_1 + (T_2 - T_1) * K \quad (X)$$

Donde:

D_1 : Lectura obtenida en el densímetro (Adim)

T_2 : Temperatura del conjunto al momento de la medición (°C)

T_1 : Temperatura de referencia (°C)

K: Constante de ajuste según la tabla B.1.

Sustituyendo los valores de la lectura del densímetro y de la temperatura al momento de la medición.



$$g_e = 1,02 + (29 - 25)^{\circ} C * 0,0004 = 1,0216$$

El error de la gravedad específica se muestra a continuación

$$\Delta g_e = \left| \frac{\partial g_e}{\partial D_1} \right| * \Delta D_1 + \left| \frac{\partial g_e}{\partial T_2} \right| * \Delta T_2 + \left| \frac{\partial g_e}{\partial T_1} \right| * \Delta T_1 + \left| \frac{\partial g_e}{\partial K} \right| * \Delta K$$

$$\Delta g_e = \Delta D_1 + K * \Delta T_2 + K * \Delta T_1 + (T_1 + T_2) * \Delta K$$

$$\Delta g_e = 0,01 + 0,0004 * 0,5 + 0,0004 * 0,5 + (25 + 29) * 0,0001 = 0,0158 = 0,02$$

$$g_e = (1,02 \pm 0,02) \quad \text{adim}$$

6. Porcentaje de dispersión.

$$\%D = \frac{\text{blanco} - \text{tratado}}{\text{blanco}} * 100\% \quad (\text{XI})$$

Donde:

$\%D$: porcentaje de dispersión (%)

blanco: lectura (en el tubo de centrifuga) de asfaltenos presentes en crudo sin dispersante (Adim)

tratado: lectura (en el tubo de centrifuga) de asfaltenos presentes en crudo con dispersante (Adim)

Sustituyendo los valores en la (XI) se obtuvo:

$$\%D = \frac{7,5 - 0,8}{7,5} * 100\% = 89,33\%$$

$$\%D = \left| \frac{\partial \%D}{\partial \text{blanco}} \right| * \Delta \text{blanco} + \left| \frac{\partial \%D}{\partial \text{tratado}} \right| * \Delta \text{tratado}$$

$$\%D = \frac{1}{\text{blanco}} * 100 * \Delta \text{tratado} + \frac{\text{tratado}}{\text{blanco}^2} * 100 * \Delta \text{blanco}$$

$$\%D = \frac{1}{7,5} * 100 * 0,25 + \frac{0,8}{7,5^2} * 100 * 0,25 = 3,68 = 4\%$$



$$\%D = (89 \pm 4) \%$$

7. Costo de equipos eléctricos

Costo de Equipos Eléctricos= 10% Costo Equipos

Costo de Equipos Eléctricos = 10% (376.993,00)= **37.699,30 USD**

8. Costos de estudios y proyectos

Costo de Estudios y Proyectos = 10% Costo Equipos

Costo de Estudios y Proyectos = 10% (376.993,00)= **37.699,30 USD**

9. Costos de supervisión y entrenamiento

Costo de supervisión y Entrenamiento = 2% Costo Equipos

Costo de supervisión y Entrenamiento = 2% (376.993,00)= **7.539,86 USD**

10. Costo de arranque, pruebas y contingencias

Costo de Arranque, Pruebas y Contingencias = 8% (costo de equipos principales+costo de equipos eléctricos+costo de estudios y proyectos+ costo de supervisión y entrenamiento)=
8% (441.081,81)= **35.286,54 USD**

11. Costo de inventario de materias primas

Costo de Inventarios de Materia Prima = 1 mes de materia prima necesaria

Costo de Inventarios de Materia Prima = **79.776,14 USD**

12. Costo de inventario de repuestos

Costo Inventario de Respuestos= 10% Costo Equipos

Costo Inventario de Respuestos = 10% (376.993,00)= **37.699,30 USD**

13. Costo por salarios

Costo por Salarios= 2 meses de salario= 2*(4.540,00)= **9.080,00 USD**



14. Efectivo en caja

Efectivo en Caja = 2 meses de materia prima necesaria= **159.552,28 USD**

15. Materiales y mantenimiento

Materiales y Mantenimiento = 3% Capital Fijo = 3% (517.083,60) = **15.512,51 USD**

16. Laboratorio

Laboratorio = 10% Sueldos y Salarios = 10% (54.480) = **5.448 USD**

17. Seguro

Seguro = 1% Capital Fijo = 1% (517.083,60) = **5.170,84 USD**

18. Depreciación

$$\text{Depreciación} = \frac{\text{costo de equipo}}{\text{vida útil}} = \frac{372.093\text{USD}}{20\text{años}} = 18.604,65\text{USD} / \text{año}$$



APÉNDICE B

TABLAS BIBLIOGRÁFICAS

A continuación se presentan una serie de tablas de datos bibliográficos que contienen la información que se empleó en el desarrollo de algunos objetivos de la investigación.

Tabla B.1. Constante de ajuste por temperatura de la gravedad específica

Temperatura de Referencia (°C)	Constante K	
	Densidad (Be)	Densidad (g/cm ³)
29	0,04	0,0004
20	0,05	0,0006
15,6	0,064	0,0006



APÉNDICE C

TABLAS DE DATOS

A continuación se presentan una serie de tablas de datos experimentales que contienen la información que se empleó en el desarrollo de algunos objetivos de la investigación.

Tabla C.1 Valores necesarios para la determinación de los sólidos totales de la resina fenólica

Muestra	Peso del envase vacío ($P_{EV} \pm 0,001$) g	Peso del envase con la muestra ($P_{EI} \pm 0,001$)g	Peso del envase con la muestra al final ($P_{EII} \pm 0,001$) g
1	1,190	2,082	1,370
2	1,190	1,403	1,403
3	1,192	2,058	1,369

Temperatura ambiente: ($29,0 \pm 0,5$) °C

Presión ambiente: ($762,5 \pm 0,5$) mmHg

Tabla C.2. Valores necesarios para la determinación de la densidad aproximada.

Muestra	Peso del cilindro graduado vacío ($P_{CL} \pm 0,01$) g	Peso del cilindro graduado lleno ($P_{CV} \pm 0,01$) g
Fenol alquilado	31,08	47,09
Resina Fenolica	55,45	74,72

Temperatura ambiente: ($29,0 \pm 0,5$) °C

Presión ambiente: ($762,5 \pm 0,5$) mmHg



Tabla C.3. Masa experimental de los elementos de la reacción del 2-fenil-3-hexeno

Compuesto	Masa experimental # 1 ($m_1 \pm 0,01$) g	Masa experimental # 2 ($m_2 \pm 0,01$) g
Fenol	580,80	194,83
Hexilenglicol	935,20	308,32
Ácido sulfúrico	31,23	11,00
Agua	46,5	28,81

Temperatura ambiente: ($29,0 \pm 0,5$) °C

Presión ambiente: ($762,5 \pm 0,5$) mmHg

Tabla C.4. Lectura de los niveles de asfaltenos en los tubos de centrifuga

Muestra	Lectura del tubo de centrifuga (tratado $\pm 0,5$) Adm.
1	1,5
2	2,0
3	5,0
4	3,0
5	0,8
6	0,0

Temperatura ambiente: ($29,0 \pm 0,5$) °C

Presión ambiente: ($762,5 \pm 0,5$) mmHg

Blanco: ($7,5 \pm 0,5$) Adm.

Tabla C.5. Gravedad específica a 29 °C

Compuesto	Gravedad Específica
2-fenil-3-hexeno	0,995
Resina fenólica	1,020

Temperatura ambiente: ($29,0 \pm 0,5$) °C

Presión ambiente: ($762,5 \pm 0,5$) mmHg